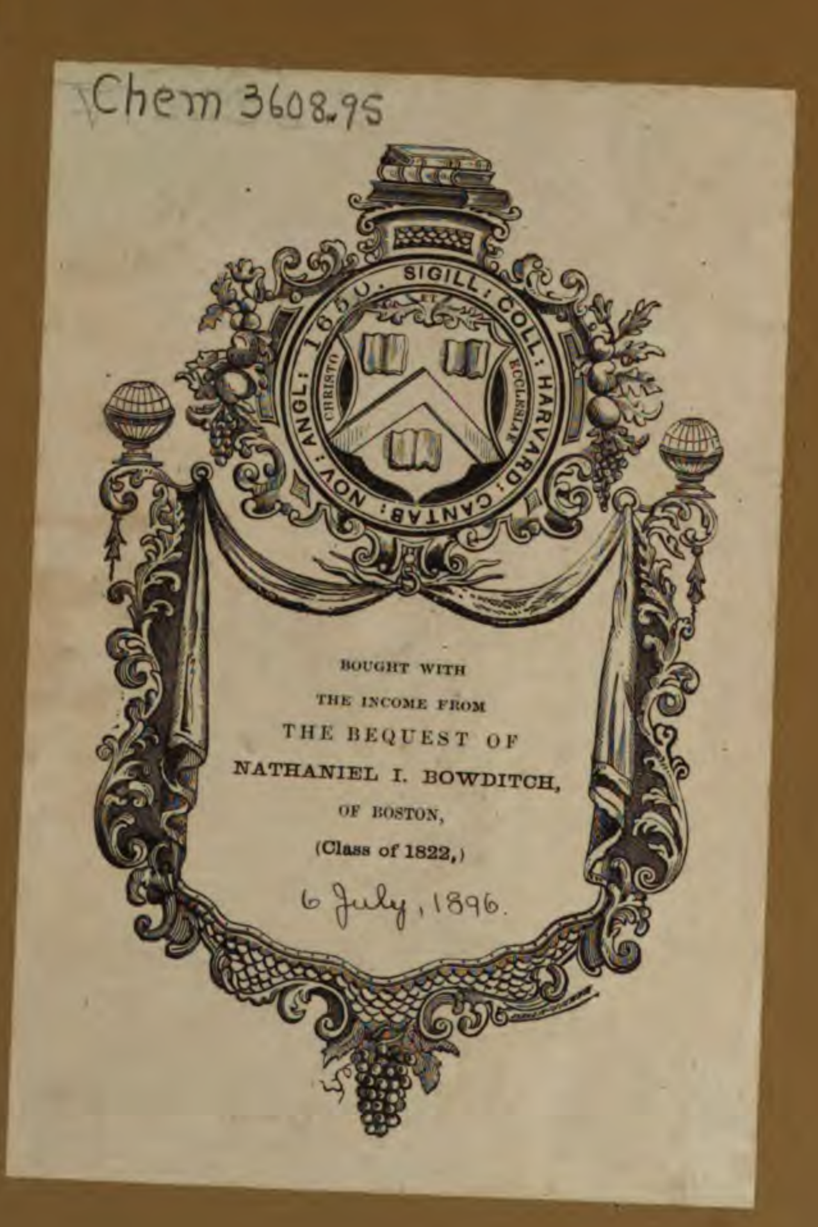

SIGILL : COLL : HARVARD : CANTAB : NOV : ANGL : 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE

GRUNDRISS

DER

ELEKTROCHEMIE

VON

HANS JAHN

DR. PHIL.

WIEN 1895.

ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTS-BUCHHÄNDLER,

I., ROTHENTHURMSTRASSE 15.

SEINEM LIEBEN FREUNDE

MAX PLANCK

ZUGEEIGNET

VOM

VERFASSER.

Vorrede.

Liebig sagt einmal in einem Briefe an Wöhler, die moderne Chemie langweile ihn, es fehlen große Gedanken, schon ein befruchtender Irrthum würde ihm willkommen sein. Solch einen großen Gedanken, der sich glücklicherweise nicht als Irrthum erwiesen hat, dessen Consequenzen vielmehr bis jetzt nicht allein die Prüfung durch das Experiment ohne Ausnahme siegreich bestanden, sondern auch der chemischen und physikalischen Forschung neue Wege zur Erreichung lange erstrebter Ziele eröffneten, hat Arrhenius unstreitig der Wissenschaft gegeben. Ungeahnte Schätze klarer wissenschaftlicher Erkenntnis wurden durch die Arbeiten seiner zunächst sehr wenig zahlreichen Anhänger gehoben und dadurch eine neue Epoche der theoretischen Chemie begründet.

Wie allen derartigen Ideen, die den liebgewonnenen, altgewohnten Vorstellungen widersprechen, so gieng es auch der Arrhenius'schen Theorie, sie wurde zunächst nicht einmal bestritten, sondern einfach unbeachtet gelassen. Widerspruch erhob sich erst mit der wachsenden Anzahl ihrer Erfolge. Es darf nicht verkannt werden, dass in dem Streite der Meinungen, der entbrannte, von beiden Seiten vielfach über das Ziel geschossen wurde. Daraus kann niemandem ein Vorwurf gemacht werden, am allerwenigsten den Vertheidigern der neuen Theorie, denn wie ein geistreicher Historiker der antiken Philosophie treffend sagt: neue bedeutsame Wahrheiten zu finden, und sich zugleich der Schranken ihrer Geltung bewusst sein, den Trieb zur Verallgemeinerung in hervorragender Weise bethätigen und ihn zugleich in gebürendem Maße zu zügeln, dies verlangen, heißt von einem Pfadfinder Unbilliges fordern.

Der Widerspruch zwang anderseits die Anhänger der bestrittenen Theorie, die Hauptsätze derselben zu wiederholtenmalen umzukrystallisieren und umzusublimieren, so dass der wesentliche Inhalt der neuen Lehre heute schon vollkommen sichergestellt zu sein scheint. An die Stelle vieler vager Vorstellungen hat die neuere Theorie klare Begriffe gestellt, Probleme, die nicht selten als noch zu lösende bezeichnet werden, haben ihre Erledigung bereits gefunden. Ich fühle mich von jedem übertriebenen

Enthusiasmus für irgend eine Theorie frei, gilt doch nach meiner Ansicht auch für unser Wissen, für unsere Theorien das weise Wort des Xenophanes, dass das volle Erkennen der Gesammtnatur uns Sterblichen wegen des über allem gelagerten Scheines stets verschlossen bleiben wird. Ich schmeichle mir daher mit der Hoffnung, dem Tadel einer einseitigen Wertschätzung der neueren Theorie nicht ausgesetzt zu sein, erwarte vielmehr den entgegengesetzten Vorwurf manches „Joniers", dass ich noch zuviel von den alten Vorstellungen in das neue Gebiet hinüberzuretten bestrebt war. Allein ich beklage es, dass, trotzdem die Theorie von Arrhenius gerade der Chemie die wertvollsten Hilfsmittel und Methoden lieferte, die Zahl der Chemiker, die sich in den Gedankenkreis derselben eingelebt haben, eine kleine ist; ich beklage vor allen Dingen das unverkennbare und meiner Ansicht nach unbegründete Misstrauen, mit dem die Majorität der Chemiker unserer Tage jedem physikalisch gerüsteten Eindringlinge in ihr Arbeitsgebiet noch immer begegnen.

Man hört nicht selten den Vorwurf gegen die physikalische Chemie erheben, dieselbe sei zu mathematisch geworden. Ich kann in dem Streben der theoretischen Chemie, die scharfe Waffe der mathematischen Analysis auch für die Lösung ihrer Probleme möglichst ausgiebig zu benützen, nur einen Fortschritt, und zwar nach den Erfolgen bemessen, einen eminent wohlthätigen Fortschritt erkennen. Gleichwie es heute keinen Physiker mehr giebt, der nicht bemüht ist, sich durch eingehende mathematische Studien das Verständnis des theoretischen Theiles seiner Wissenschaft zu erschließen, so müssen sich eben auch die Chemiker allmählich an den Gedanken gewöhnen, dass ihnen die theoretische Chemie ohne die Beherrschung der Elemente der höheren Analysis ein Buch mit sieben Siegeln bleiben wird. Ein Differential- oder Integralzeichen muss aufhören für den Chemiker eine unverständliche Hieroglyphe zu sein, die Sprache dieser Zeichen muss ihm so geläufig werden wie die seiner stöchiometrischen Formelgleichungen, wenn er sich nicht der Gefahr aussetzen will, für die Entwicklung der theoretischen Chemie jedes Verständnis zu verlieren. Denn es ist ein fruchtloses Bemühen, in seitenlangen Auseinandersetzungen halb klar machen zu wollen, was eine Gleichung dem Eingeweihten in einer Zeile sagt, auf holprigen, unwegsamen Schleichwegen nach Zielen führen zu wollen, wohin die mathematische Analysis bereits königliche Straßen gebahnt hat.

Ich war bemüht, die Benützung mathematischer Hilfsmittel auf das Nothwendigste zu beschränken, und habe den Deductionen vorwiegend die ebenso lichtvollen, als mit den einfachsten Mitteln durchgeführten thermodynamischen Betrachtungen meines verehrten Freundes Planck zugrunde gelegt.

Alle mechanischen Vorstellungen sind thunlichst übergangen und die von jeder Hypothese unabhängigen thermodynamischen Rechnungen in den

Vordergrund gestellt worden. Vollständig lässt sich das allerdings nicht durchführen, denn das Causalitätsbedürfnis verlangt nach einer anschaulichen Erklärung. Die Energetiker strengster Observanz mögen es also entschuldigen, wenn dem so überaus fruchtbaren Begriffe des osmotischen Druckes breiter Raum und ausgiebige Benützung zutheil geworden ist.

Das Ziel, das mir bei der Abfassung des vorliegenden Grundrisses in erster Linie vorschwebte, war, dem früher erwähnten Misstrauen der Chemiker gegen die physikalischen Methoden zu begegnen. Ich wollte dem Chemiker darlegen, dass die physikalische Chemie unserer Tage und besonders die Elektrochemie die wichtigsten chemischen Probleme nicht allein zu lösen verspricht, sondern bereits gelöst hat, dass sich die chemischen und die physikalischen Methoden nicht selten in der glücklichsten Weise ergänzen; ich wollte darthun, was sicher erworben, was als wahrscheinlich erkannt worden ist, wo vielleicht noch Erzadern liegen, die des Gehobenwerdens harren. Ob mir die Erreichung dieses Zieles gelungen ist, haben meine Fachgenossen zu beurtheilen, deren freundlichem Urtheile ich das Buch empfehle.

Berlin, December 1894.

Der Verfasser.

Inhalt.

I. Abschnitt.

Die Grundgesetze der Elektrochemie.

II. Abschnitt.

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation und einige ihrer wichtigsten Folgerungen.

III. Abschnitt.

Die Wandlungen der Energie bei elektrochemischen Vorgängen.

IV. Abschnitt.

Die galvanische Polarisation.

V. Abschnitt.

Zersetzung der wichtigsten chemischen Verbindungen durch den Strom und einige Anwendungen der Elektrolyse.

I. ABSCHNITT.

DIE GRUNDGESETZE DER ELEKTROCHEMIE.

Der Volta'sche Fundamentalversuch. Zwei heterogene, mit einander in Contact befindliche Leiter nehmen entgegengesetzte elektrische Ladungen an, wie der berühmte, zuerst von Volta ausgeführte Fundamentalversuch nachgewiesen hat. Schraubt man z. B. auf ein gewöhnliches Goldblattelektrometer eine mit Firnis überzogene Zinkplatte, auf die eine gleichfalls mit Firnis überzogene und mit einem Glasstiel versehene Kupferplatte gesetzt wird, bringt man ferner die beiden Platten für kurze Zeit an zwei von Firnis freien Stellen durch einen U-förmig gebogenen Kupfer- oder Zinkdraht mit einander in leitende Berührung, entfernt den Draht und hebt die beiden Platten von einander ab, so divergieren die Goldblättchen des Elektrometers mit positiver Elektricität. Hätte man umgekehrt die Kupferplatte auf das Elektrometer geschraubt, so hätte man eine gleich große Divergenz der Blättchen mit negativer Elektricität beobachtet.

Für die bei der Berührung heterogener Metalle auftretenden Spannungen fand Volta:

Zink | Blei	= 5	Kupfer | Silber	= 1
Blei | Zinn	= 1	Zink | Silber	= 12
Zinn | Eisen	= 3	Zinn | Kupfer	= 5
Eisen | Kupfer	= 2	Zink | Eisen	= 9

Wenn auch die absoluten Werte dieser Spannungen nicht ganz zuverlässig sind, so lassen sich doch aus ihnen zwei wichtige Folgerungen ableiten und mit hinreichender Schärfe beweisen.

Es geht aus diesen Zahlen zunächst hervor, dass die chemisch verschiedenen Metalle bei ihrer Berührung eine durchaus verschiedene elektromotorische Erregung zeigen. Man hat auf Grund dieser Beobachtungen die Metalle in Reihen, sogenannte Spannungsreihen, geordnet, derart, dass jedes voranstehende Metall bei der Berührung mit einem in der Reihe ihm nachstehenden positiv geladen wird, während das letztere eine gleich starke negative Ladung zeigt. Die Spannung ist um so bedeutender, je weiter die Metalle in der Reihe auseinander stehen. Volta stellte z. B. folgende Reihe auf:

Zink, Blei, Zinn, Eisen, Kupfer, Silber, Gold,

und Pfaff, um noch ein Beispiel anzuführen, ordnete die Metalle in nachstehender Reihenfolge:

Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Wolfram, Eisen, Wismuth, Antimon, Kupfer, Silber, Gold, Uran, Tellur, Platin, Palladium.

Es ergibt sich aber aus den Versuchen von Volta noch ein zweites wichtiges Resultat, welches durch die späteren mit größter Sorgfalt durchgeführten Untersuchungen von Kohlrausch, Gerland und Hankel vollinhaltlich bestätigt wurde. Wir wollen unsere Betrachtungen auf die Versuche der zuletzt genannten Forscher stützen. Die Resultate von Hankel lassen sich in folgender Zusammenstellung vereinigen:

Aluminium	225—220	Eisen	116
Zink	200	Stahl	116—108
Cadmium	181	Gusseisen	116—108
Blei	156	Kupfer	100
Zinn	149	Gold	90
Antimon	131	Palladium	85
Wismuth	130	Silber	82
Quecksilber	119	Platin	77

Zum Verständnisse dieser Reihe sei bemerkt, dass die Spannung

Zink | Kupfer = 100

gesetzt ist, und dass man, um die Spannung zwischen zwei beliebigen Metallen zu erhalten, einfach die in der Reihe neben den betreffenden Metallen verzeichneten Zahlen von einander abzuziehen hat. So erhalten wir z. B.:

Zink | Kupfer = 100
Zink | Gold = 110 (112·7)
Zink | Silber = 118 (105·6)
Zink | Platin = 123 (106·4)
Zink | Eisen = 84 (74·7)

Die in Klammern beigesetzten Zahlen sind die Angaben, welche Kohlrausch über die Spannungen zwischen den betreffenden Metallen gemacht hat.

Denken wir uns nun eine Eisenplatte und eine Platinplatte mit einander in Berührung gebracht durch eine dazwischen liegende Zinkplatte, so sind die durch den Contact heterogener Metalle geweckten elektromotorischen Kräfte:

Eisen | Zink + Zink | Platin,

die zu erwartende Spannung wäre also nach den Versuchen von Kohlrausch:

$$- 74{\cdot}7 + 106{\cdot}4 = 31{\cdot}7$$

Nun fand aber derselbe Forscher für die Spannung bei der directen Berührung von Eisen und Platin 32·3, also merklich denselben Wert. Denken wir uns in ähnlicher Weise eine Eisen- und eine Goldplatte mit einander in Berührung gebracht, so wäre die zu erwartende Spannung:

Eisen | Zink + Zink | Gold
— 74·7 + 112·7 = 38

während Kohlrausch bei der directen Berührung von Eisen und Gold 39·7, also einen sehr angenähert gleichen Wert erhielt. Denken wir uns schließlich, um noch ein etwas complicierteres Beispiel zu besprechen, eine Zinkplatte in Berührung mit einer Bleiplatte, diese wieder in Berührung mit einer Zinnplatte, und die letztere in Contact mit einer Eisenplatte, so wäre die elektromotorische Kraft zwischen den einzelnen Metallplatten unter Zugrundelegung der von Hankel ermittelten Werte:

Zink | Blei + Blei | Zinn + Zinn | Eisen
44 + 7 + 33 = 84

Nun beträgt aber, wie aus der oben gegebenen kleinen Tabelle ersichtlich ist, nach den Untersuchungen desselben Forschers die bei dem directen Contacte von Zink und Eisen auftretende Spannung 84, dieselbe hat also genau denselben Wert wie die durch die Intervention des Blei und des Zinn erzielte elektromotorische Kraft.

Es folgt also aus diesen Betrachtungen, dass:

in der Spannungsreihe die elektromotorische Erregung zwischen zwei Metallen gleich ist der algebraischen Summe der elektromotorischen Erregungen zwischen den einzelnen in der Spannungsreihe zwischen jenen Metallen stehenden Gliedern.

In diesem Satze spricht sich das zuerst von Volta aufgestellte Gesetz der Spannungsreihe aus.

Auf den ersten Blick hat es den Anschein, als ob bei den bisher besprochenen Metallcombinationen nur die beiden Endglieder wirklich elektromotorisch erregt würden, während die Zwischenglieder einfach durch Leitung die Vermittlung der entgegengesetzten Elektricitäten zwischen den beiden Endgliedern herbeiführen. Man hat auch in der That geglaubt, sich dieser Anschauung hingeben zu können, und zwar mit umsomehr Berechtigung, als bei der Einschaltung eines flüssigen Leiters, beispielsweise der verdünnten Schwefelsäure, die Verhältnisse im wesentlichen dieselben bleiben.

Wir wollen, um das Detail nicht allzu stark zu häufen, hier nur auf die Versuche von Poggendorff über die elektromotorische Erregung zweier Metalle beim Eintauchen in eine Flüssigkeit etwas näher eingehen. Bemerkt mag noch werden, dass wir ein Metall als positiv bezeichnen, welches bei dem Einsenken mit einem anderen Metalle in eine Flüssigkeit am Elektroskop negative Elektricität zeigt, zu dem hin also von der Contactstelle der beiden heterogenen Metalle ein Strom positiver Elektricität fließt. Die Zahlen der Poggendorff'schen Tabellen beziehen sich auf die elektromotorische Kraft des alsbald näher zu besprechenden Daniell'schen Elementes als Einheit, und zwar ist D = 100 gesetzt.

I.

In verdünnter Schwefelsäure

Säure vom specifischen Gewichte 1·838 mit dem 49fachen Gewichte Wasser.

Zink | Zinn	40·9	Zinn | Kupfer	41·0
Zink | Kupfer	83·7	Kupfer | Silber	21·4
Zink (amalgam.) | Cadmium	33·9	Cadmium | Eisen	19·1
Zink („) | Zinn	53·1	Zinn | Antimon	35·1
Cadmium | Wismuth	56·8	Wismuth | Quecksilber	36·2
Eisen | Kupfer	41·7	Antimon | „	34·2
Eisen | Antimon	43·7	Quecksilber | Platin	23·1
Kupfer | Quecksilber	35·6		

II.

In verdünnter Salpetersäure

Säure vom specifischen Gewichte 1·222 mit dem 9fachen Gewichte Wasser.

Zink (amalgam.) | Kupfer	88·2	Kupfer | Platin	61·6

III.

In verdünnter Salzsäure

Säure vom specifischen Gewichte 1·113 mit dem 9fachen Gewichte Wasser.

Zink (amalgam.) | Kupfer	78·8	Kupfer | Platin	74·3
Kupfer | Silber	15·2	Silber | Platin	62·0

Diese Versuche lehren uns zunächst, dass die elektromotorische Erregung zweier Metalle in einer Flüssigkeit von der chemischen Natur sowohl der Metalle als auch der Flüssigkeit, in welche sie getaucht werden, abhängig ist. Es lässt sich aber auch des weiteren der Nachweis dafür erbringen, dass hier ein ganz analoges Gesetz besteht, wie das, welches wir oben bei dem Contacte heterogener Metalle aufgefunden haben. Denken wir uns beispielsweise in ein Gefäß, welches mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist, eine Zink-, eine Kupfer- und eine Silberplatte eingesenkt. Nach dem Gesetze von der Spannungsreihe müsste die elektromotorische Kraft gleich sein der Summe:

Zink | Kupfer + Kupfer | Silber
83·7 + 21·4 = 105·1

Poggendorff fand durch directe Versuche 105·3. Laut vorstehender Tabelle ist in verdünnter Salpetersäure:

Zink (amalgam.) | Kupfer = 88·2
Kupfer | Platin = 61·6

Es müsste also, die Giltigkeit des besagten Gesetzes vorausgesetzt:

Zink (amalgam.) | Platin = 88·2 + 61·6 = 149·8

sein, während die directe Bestimmung 149·5, also einen vollkommen übereinstimmenden Wert ergeben hat.

Diese Beispiele werden zur Genüge die Richtigkeit unserer früheren Behauptung erweisen, so dass wir das Gesetz aufstellen können:

Die Metalle folgen bei ihrer elektromotorischen Erregung durch Flüssigkeiten dem Gesetze der Spannungsreihe.

Es ist das das sogenannte elektromotorische Gesetz.

Auch hier wäre man zunächst versucht zu meinen, nur die elektromotorische Erregung der Endglieder sei von Belang, während die Flüssigkeit und etwa vorhandene metallische Zwischenglieder einfach als Leiter, aber nicht als Elektricitätserreger wirken. Allein eine einfache Überlegung genügt, um zu erweisen, dass eine derartige Auffassung unhaltbar ist.

Nehmen wir an, es wären zwei heterogene Metalle, etwa Zink und Kupfer, auf der einen Seite an einander gelöthet, während die beiden freien Enden der Metallstreifen durch einen Leiter in Verbindung gebracht sein sollen, welcher auf die Metalle nicht elektromotorisch einwirkt. An der Berührungsstelle der beiden Metalle wird sich die ihrer Stellung in der Spannungsreihe entsprechende Spannung herstellen. Die beiden entgegengesetzten Ladungen werden sich aber alsbald durch den Leiter hindurch wieder ausgleichen, so dass wieder neue Ladungen an der Berührungsstelle der beiden Metalle frei werden können. Und das würde so bis ins Unendliche fortgehen, wir hätten eine fortwährende Erzeugung von Kraft ohne den geringsten Kräfteverlust auf der anderen Seite. Das widerspricht aber dem Grundgesetze von der Erhaltung der Kraft, wir müssen also annehmen, dass es keinen Körper geben kann, der ohne elektromotorische Thätigkeit die Elektricität nur leitet.

Es tritt uns hier die wichtige Frage entgegen, welcher Art der durch das Gesetz von der Erhaltung der Kraft urgierte Kräfteverlust ist, der dem Kräftegewinne in Gestalt von elektrischer Energie entspricht. Derselbe wird jedenfalls in der Kette zu suchen sein, und die zunächst liegende Annahme ist wohl die von Lord Kelvin und v. Helmholtz ausgesprochene, dass der Verlust an chemischer Energie infolge der oxydierenden Wirkung der Luft auf die Metalle oder der chemischen Einwirkung der Erregerflüssigkeiten auf dieselben das Gleichgewicht in dem Soll und Haben der lebendigen Kräfte herstellt. Wenn diese Annahme richtig ist, so müsste dasjenige Metall am stärksten elektromotorisch erregt werden, welches durch die jeweilige Flüssigkeit am energischsten chemisch angegriffen wird, welches also bei der Einwirkung der erregenden Flüssigkeit die stärkste Wärmeentwicklung bedingt. Das trifft denn auch in der That für eine Reihe von Metallen zu.

Nach den Versuchen von Poggendorff lassen sich die Metalle in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure zu folgender Spannungsreihe ordnen:

Zink, Cadmium, Eisen, Blei, Nickel, Kupfer, Silber.

Nun beträgt aber nach den Untersuchungen von Thomsen die Wärmetönung:

M	(M, O, SO_3, aq)	
Zink	106·09	Cal.
Cadmium	89·50	
Eisen	93·20	
Blei	73·80	
Nickel	86·95	
Kupfer	55·96	
Silber	20·39	

Bis auf das Eisen und das Blei, welche sich nicht in die Reihe einfügen, ist also für die übrigen Metalle die Spannungsreihe identisch mit der Reihe der absteigenden Wärmetönungen.

Nach Faraday lassen sich die Metalle in Bezug auf ihre elektromotorische Erregung durch Salzsäure in folgender Weise ordnen:

Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Kupfer, Silber.

Die Reihenfolge der absteigenden Wärmetönungen bei der Entstehung der Chloride in wässriger Lösung ist nach den Untersuchungen Thomsens:

M	(M, Cl_2, aq)	
Zink	112·84	Cal.
Cadmium	96·25	
Zinn	81·14	
Blei	75·97	
Kupfer	62·71	
Silber	29·38	

Allerdings zeigen sich auch hier Abweichungen. Das Nickel soll nach Faraday in der Spannungsreihe zwischen Kupfer und Silber stehen, während es nach der von Thomsen ermittelten Chlorierungswärme:

$$(Ni, Cl_2, aq) = 93·70 \text{ Cal.}$$

zwischen Cadmium und Zinn einzureihen wäre.

Auf eine interessante Folgerung unserer obigen Voraussetzungen möchte ich noch hinweisen. Poggendorff beobachtete, dass beim Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure amalgamiertes Zink stärker erregt werde als reines Zink, während bei dem Cadmium das Umgekehrte der Fall ist. J. Regnault zog aus dieser Beobachtung im Sinne der Kelvin-Helmholtz'schen Hypothese den Schluss, dass die Auflösung des amalgamierten Zink in verdünnter Schwefelsäure eine größere Wärmetönung bedingen müsse als die des reinen Zink. Diese Folgerung wurde von Favre experimentell bestätigt, insofern er bei der Auflösung von amalgamiertem Zink innerhalb eines Smee'schen Elementes eine Entwicklung von 39·44 Cal. beobachtete, während die der Auflösung von reinem Zink entsprechende Wärmetönung 37·34 Cal. beträgt.

Es folgt daraus, dass die Amalgamierung des Zink unter Wärmeabsorption vor sich gehen muss, während umgekehrt die Amalgamierung des Cadmium eine Wärmeemission bedingen müsste. Obach constatierte

in der That an der Berührungsstelle von Cadmium und Quecksilber eine Erwärmung, an der von Zink und Quecksilber dagegen eine Abkühlung.

Irgendeine Beziehung zwischen der zu gewinnenden elektrischen Energie und der verlorenen chemischen Energie muss also existieren. Wir werden auf diese wichtige Frage in der Folge ausführlich zurückkommen.

Es ist eine bei der Bestimmung von elektromotorischen Kräften häufig gemachte Erfahrung, dass die Beschaffenheit der Oberfläche des Metalles auf dessen Erregung durch eine Flüssigkeit einen bedeutenden Einfluss ausübt.

Taucht man zwei sorgfältig gereinigte Platinplatten in eine Auflösung von Zinksulfat, so ist die Spannung zwischen den beiden Platten gleich Null. Ersetzt man die eine Platte hingegen durch eine Zinkplatte, so beobachtet man die Spannung:

$$Zn \mid Zn\,SO_4,\ aq \mid Pt = 1{\cdot}13 \text{ Dan.}$$

Leitet man nun durch die erste Combination einen schwachen Strom, so wird sich, wie später ausführlicher zu erörternde Versuche gezeigt haben, die mit dem negativen Pole der Batterie verbundene Platinplatte allmählich mit einer dünnen Zinkschicht überziehen, die Spannung dieser Platte gegen die reine Platte muss also allmählich von Null zu höheren Werten ansteigen, bis sie den Wert 1·13 Dan. erreicht. Mit anderen Worten, die Zinkschicht auf der Platinplatte muss eine gewisse Dicke erreichen, damit der elektromotorische Einfluss des Platin verschwindet und sich die Platte wie eine reine Zinkplatte verhält. Es ist von großem Interesse zu erfahren, wie dick diese Schicht sein muss. Oberbeck stieß bei seinen Versuchen, diese Frage zu beantworten, auf Schwierigkeiten, da sich das durch den Strom abgeschiedene Zink immer wieder in der Flüssigkeit auflöst. Es ließ sich aber mit ziemlicher Schärfe ein Moment fixieren, von dem ab die Spannung zwischen der verzinkten und der reinen Platinplatte rapid fällt. Es seien — aus der Dauer des Stromschlusses und der Stromintensität nach später zu besprechenden Gesetzen berechnet — zunächst a Gewichtstheile Zink abgeschieden, so werden nach t Zeittheilen noch

$$x = a\,f\,(t)$$

Gewichtstheile Zink vorhanden sein und nach ϑ Zeittheilen, wo der rapide Abfall der Spannung beginnt:

$$\xi = a\,f\,(\vartheta)$$

Gewichtstheile. Es wurde nun, indem man von verschiedenen Anfangswerten ausgieng, der Zeitmoment des Beginnes der starken Spannungsverminderung ermittelt. Offenbar wird dieselbe bei ein und demselben Grenzwerte der Zinkmenge eintreten, so dass man erhält:

$$\xi = a_1\,f\,(\vartheta_1) = a_2\,f\,(\vartheta_2) = a_3\,f\,(\vartheta_3) = \text{etc.}$$

Setzt man nun:

$$a = A + B\,\vartheta$$

so wird:

$$f(\vartheta) = \text{Const.}\ \frac{1}{A + B\vartheta} \text{ und } x = \frac{a}{A + B t}\ \text{Const.}$$

oder da für $t = o$, $x = a$ sein muss:

$$x = \frac{A a}{A + B t}$$

In dieser Weise ließ sich, wenn man a und t kannte, die Menge x berechnen, nachdem man die beiden Constanten A und B durch passende Vereinigung der Versuchsdaten zu je zweien bestimmt hatte.

Die Bestimmungen gelangen nur mit Zink und Cadmium, Kupfer erwies sich als ganz ungeeignetes Material, da sich mit dem Metalle immer etwas Wasserstoff abschied.

Es ergab sich nun für die Grenzwerte der Metallmenge, die auf der Platinplatte abgeschieden sein muss, damit sich dieselbe elektromotorisch wie eine Platte aus dem reinen Metalle verhält:

Menge in Milligrammen		Dicke der Schicht in Millimetern	
Zink			
1·94	$\times 10^{-3}$	2·73	$\times 10^{-6}$
1·73		2·51	
1·88		2·65	
1·65		2·32	
Cadmium			
1·64	$\times 10^{-3}$	1·91	$\times 10^{-6}$
1·35		1·57	
1·46		1·70	

Die für die Dicke der Schichten gefundenen Werte sind von der Größenordnung der Wirkungssphäre der Gasmolekeln, es würde also eine Schicht von nur wenigen Molekeln genügen, um die elektromotorische Kraft des Platin vollständig zu paralysieren.

Zu ganz analogen Resultaten kam Schreber, der auf Veranlassung von Oberbeck die Dicke der Schicht von Mangan-, beziehlich Bleisuperoxyd ermittelte, welche nöthig ist, um die Wirkung des Platin aufzuheben. Er fand:

$$\left.\begin{array}{l} Mn\,(O\,H)_4 = 2{\cdot}3 \\ Pb\,(O\,H)_4 = 4{\cdot}8 \end{array}\right\} \times 10^{-6}\ \text{Mm}$$

also Werte von derselben Größenordnung wie die obigen.

Gasketten. Die älteren galvanischen Elemente, wie z. B. der lange benützte Wollaston'sche Trogapparat, beruhten auf den oben besprochenen Wahrnehmungen über die elektromotorische Erregung der Metalle durch verdünnte Säuren. Man machte jedoch bei diesem und ähnlichen Elementen die unerfreuliche Beobachtung, dass der Strom sehr schnell an Intensität verlor, und man erkannte bei näherer Untersuchung als den Grund dieser Schwächung des Stromes die Wasserstoffablagerung auf dem negativen

Pole, wodurch eine neue, der ursprünglichen entgegengesetzte elektromotorische Kraft erregt wurde.

Schon Grove hat ziemlich genaue Versuche über die elektromotorische Erregung von Platinplatten durch Gase ausgeführt und gefunden, dass man auch die Gase in eine Art von Spannungsreihe ordnen kann. Nach den späteren Versuchen von Beetz beträgt unter Zugrundelegung der willkürlichen Einheit D = 100 die elektromotorische Kraft einer mit den nachbenannten Gasen überzogenen Platinplatte gegenüber einer mit Wasserstoff beladenen Platinplatte in verdünnter Schwefelsäure:

	D = 100	G = 100
Platiniertes Platin mit Chlor	128·16	31·49
" " " Brom	113·84	27·97
" " " Sauerstoff	97·60	23·98
" " " Jod	97·31	23·91
" " " Stickoxydul	86·81	21·33
" " " Cyangas	86·13	21·16
" " " Kohlensäure	85·35	20·97
" " " Stickoxyd	83·52	20·52
" " " Luft	83·44	20·50
Reines Platin	81·93	20·13

Die zweite Columne unter G gibt dieselben elektromotorischen Kräfte bezogen auf das Grove'sche Element als Einheit.

Neuere Versuche von Markowsky haben gezeigt, dass die von Beetz für die elektromotorischen Kräfte

$$Pt_H \mid H_2SO_4 \mid Pt, \text{ sowie } Pt \mid H_2SO_4 \mid Pt_O$$

erhaltenen Werte nicht vollständig richtig sind, wahrscheinlich weil die angewendete verdünnte Schwefelsäure nicht mit der gehörigen Sorgfalt von dem aufgelösten atmosphärischen Sauerstoffe befreit war.

Beetz erhielt (D = 100)

$$Pt_H \mid H_2SO_4 \mid Pt = 75·08$$
$$Pt \mid H_2SO_4 \mid Pt_O = 17·27$$

während nach Markowsky dieselben elektromotorischen Kräfte

58·72, beziehlich 33·82

betragen. Die Summe der beiden Einzelwerte, also die elektromotorische Kraft

$$Pt_H \mid H_2SO_4 \mid Pt_O$$

ergibt sich in beiden Fällen gleich groß, nämlich:

92·35 nach Beetz,

92·54 nach Markowsky.

Nach den Beobachtungen des zuletzt genannten Experimentators sind diese elektromotorischen Kräfte unabhängig sowohl von dem Drucke, unter dem die Gase eingeführt werden, als auch von der Temperatur.

Auch für diese elektromotorischen Kräfte gilt das früher erörterte Gesetz.

Beetz fand z. B. für die elektromotorische Kraft des Platin in Wasser gegenüber dem Platin in Sauerstoff bezogen auf das Grove'sche Element:

$$Pt_O \mid Pt_{Wasser} = 3{\cdot}49$$

und ebenso:

$$Pt_H \mid Pt_{Wasser} = 20{\cdot}48$$

Demnach müsste:

$$Pt_H \mid Pt_{Wasser} + Pt_{Wasser} \mid Pt_O = Pt_H \mid Pt_O = 23{\cdot}97$$

sein, während die directe Messung nach Beetz ergab:

$$Pt_H \mid Pt_O = 23{\cdot}98.$$

Derselbe Forscher fand:

$$Pt_{Luft} \mid Pt_{Cl} = 9{\cdot}50$$
$$Pt_H \mid Pt_{Luft} = 20{\cdot}50$$

Daraus berechnet sich:

$$Pt_H \mid Pt_{Cl} = 30$$

während die directe Bestimmung den Wert 30·25 ergeben hat.

Constante galvanische Elemente. Damit war der Grund für die Inconstanz der älteren Elemente aufgefunden. Bei dem Wollaston'schen Trogapparate z. B., bei welchem Zink und Kupfer in verdünnte Schwefelsäure tauchten, musste sich das letztere allmählich mit Wasserstoff beladen. Dadurch wird eine neue elektromotorische Kraft erregt ($Cu_H \mid Zn$), die der ursprünglichen entgegenwirkt, und so die Wirkung des Apparates nicht allein schwächt, sondern unter Umständen ganz aufhebt. Will man daher ein Element construieren, welches einen constanten Strom liefert, so muss man vor allen Dingen diese secundäre elektromotorische Kraft hintanhalten. Die Mittel, diesen Zweck zu erreichen, sind mannigfaltige; sie laufen jedoch im Grunde alle darauf hinaus, dass man die Ablagerung des Wasserstoffes auf dem elektronegativen Metalle verhindert, sei es, dass man ihn durch Oxydation mittelst rauchender Salpetersäure entfernt, wie bei den Elementen von Grove und Bunsen, oder dass man ihn durch eine andere Reaction, wie die Ausfällung von Kupfer aus einer Lösung von Kupfersulfat in dem Daniell'schen Elemente unschädlich macht. Über die durch derartige Elemente zu erzielenden elektromotorischen Kräfte liegen mannigfache Angaben vor. Beetz fand z. B.:

		D = 100
Kupfer in Kupfervitriol	Zink in verdünnter Schwefelsäure	100
Platin in Chlorwasserstoff	„ „ „ „	137·2
Platin in Salpetersäure	„ „ „ „	170·8
Platin in Bromkalium	„ „ „ „	139·0
Platin in Chlorkalium	„ „ „ „	150·6
Platin in Chlornatrium	„ „ „ „	149·9
Platin in verdünnt. Schwefelsäure	„ „ „ „	153·9
„ „ „ „	Zink in Zinkvitriol	146·6

Auch für die Combinationen aus zwei Metallen in zwei Flüssigkeiten gilt wieder unser elektromotorisches Gesetz. Nach den Bestimmungen von Beetz ist — die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes immer gleich 100 gesetzt —

Platin in verd. Schwefelsäure | Zink in verd. Schwefelsäure . . = 153·9
" " " " | Zink in Zinkvitriol . . . . . . = 146·6

Wir würden also unter der Voraussetzung, dass das elektromotorische Gesetz auch hier seine Giltigkeit bewahrt, erhalten:

Zink in verdünnter Schwefelsäure | Zink in Zinkvitriol . . . . . = 7·3

während Buff durch directe Beobachtungen fand, dass die elektromotorische Kraft dieser Combination zwischen 4 und 8 schwankt.

Beetz fand:

Platin in verd. Schwefelsäure | Zink in verd. Schwefelsäure . . = 153·9
Kupfer in Kupfersulfat | " " " " . . = 100·0

Es würden sich daher durch Subtraction dieser beiden Werte ergeben:

Platin in verdünnter Schwefelsäure | Kupfer in Kupfersulfat . . = 53·9

während nach den directen Messungen von Raoult die elektromotorische Kraft dieser Combination gleich 51 ist.

Streng genommen sollten bei diesen Rechnungen noch die elektromotorischen Kräfte an den Berührungsflächen der beiden heterogenen Flüssigkeiten in Betracht gezogen werden; allein die Messungen von Dubois-Reymond, sowie von Worm-Müller haben für diese elektromotorischen Kräfte so geringe Werte ergeben, dass man sie füglich vernachlässigen kann.

Das Ohm'sche Gesetz. Denken wir uns in dem Nullpunkte eines rechtwinkligen Coordinatensystemes die Elektricitätsmenge 1 und in dem Punkte (x, y, z), dessen Entfernung von dem Nullpunkte mit r bezeichnet werden möge, die Elektricitätsmenge ε, welche das gleiche Vorzeichen haben möge wie die in dem Nullpunkte befindliche Elektricität. Nehmen wir ferner an, das zwischen den beiden Elektricitätsmengen befindliche Medium habe die Dielectricitätsconstante 1, so ist nach dem bekannten Gesetze von Coulomb die abstoßende Kraft zwischen den beiden Elektricitätsmengen gegeben durch den Ausdruck:

$$\frac{\varepsilon}{r^2} \quad .$$

Um dieser Kraft entgegen die Entfernung der beiden Elektricitätsmengen um die Größe dr zu verringern, muss die Arbeit:

$$-\frac{\varepsilon}{r^2} dr$$

geleistet werden. Will man mithin die Elektricitätsmenge ε aus unendlich großer Entfernung in die Entfernung r von dem Nullpunkte bringen, so ergibt sich für die zu leistende Arbeit:

$$-\int_{\infty}^{r} \frac{\varepsilon}{r^2}\, dr = \frac{\varepsilon}{r}$$

Diese Arbeit ist eine Function der Coordinaten, deren partielle Differentialquotienten nach den Coordinaten die nach den Coordinatenachsen genommenen Componenten der zwischen den beiden Elektricitätsmengen bestehenden abstoßenden Kraft gibt. Die nach der x-Achse genommene Componente dieser Kraft ist:

$$\frac{\varepsilon}{r^2} \cos (r, x)$$

Nun ist aber:

$$\frac{\delta}{\delta x} \left(\frac{\varepsilon}{r}\right) = - \frac{\varepsilon}{r^2} \frac{\delta r}{\delta x} = - \frac{\varepsilon}{r^2} \frac{x}{r} = \frac{\varepsilon}{r^2} \cos (r, x)$$

Will man die Electricitätsmenge ε aus dem entfernteren Punkte (x_2, y_2, z_2) zu dem dem Nullpunkte näheren Punkte (x_1, y_1, z_1) bringen, so ist die zu leistende Arbeit:

$$-\int_{r_2}^{r_1} \frac{\varepsilon}{r^2}\, dr = \frac{\varepsilon}{r_1} - \frac{\varepsilon}{r_2}$$

Dieselbe ist also gegeben durch die Differenz der den beiden Punkten entsprechenden Werte der Function $\frac{\varepsilon}{r}$. Man nennt die letztere das Potential der Elektricitätsmenge ε in dem Punkte (x, y, z), die zwischen den Punkten (x_2, y_2, z_2) und (x_1, y_1, z_1) wirksame elektromotorische Kraft ist also gegeben durch die Differenz der diesen Punkten entsprechenden Potentiale oder, wie man sich auszudrücken pflegt, durch die Potentialdifferenz zwischen diesen beiden Punkten.

Es bestehe nun zwischen zwei Punkten eines Leiters die Potentialdifferenz Δ, wie groß wird die den Querschnitt des Leiters während der Zeiteinheit durchfließende Elektricitätsmenge oder die Intensität des den Leiter durchfließenden Stromes sein? Theoretische Betrachtungen sowohl als experimentelle Untersuchungen führten Georg Simon Ohm zu der wichtigen Entdeckung, dass die Stromintensität direct proportional ist der Potentialdifferenz, verkehrt proportional hingegen dem Widerstande, den die strömende Elektricität auf ihrem Wege findet. Bezeichnen wir mithin die Stromintensität mit J, die Summe der Widerstände mit Σw, so ist nach dem Ohm'schen Gesetze:

$$J = \frac{\Delta}{\Sigma w}$$

Eintheilung der Leiter. Bekanntlich theilt man sämmtliche Substanzen ein in Leiter und Nichtleiter der Elektricität. Es wäre rationeller, von guten und schlechten Leitern der Elektricität zu sprechen, denn es scheint in der That keine Substanz zu geben, die die Elektricität absolut

nicht leitet. Die guten Leiter pflegt man in zwei große Classen einzutheilen:

a) Die Leiter erster Ordnung, welche die Elektricität leiten, ohne irgend welche Änderung in ihrer chemischen Beschaffenheit zu erleiden.

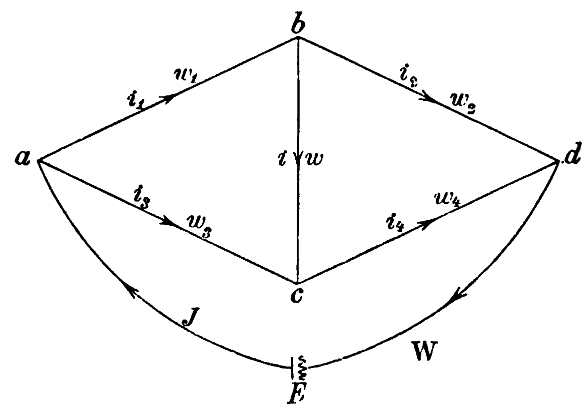
Dieser Classe gehören die Metalle und älteren Angaben entgegen auch die Metalllegierungen an. Das Leitvermögen dieser Substanzen nimmt im allgemeinen mit steigender Temperatur ab.

b) Die Leiter zweiter Ordnung, welche den Strom nur unter gleichzeitiger chemischer Zersetzung leiten können.

Das Leitvermögen dieser Substanzen nimmt im allgemeinen mit steigender Temperatur zu.

Methoden zur Bestimmung des Widerstandes. Die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Widerstandes beruhen ausnahmslos auf dem Ohm'schen Gesetze und der Ausdehnung, welche Kirchhoff demselben in seinen bekannten beiden Stromverzweigungsgesetzen gegeben hat. Nach diesen Gesetzen muss bei einer Verzweigung der Strombahn in jedem Knotenpunkte die Summe der Stromintensitäten gleich Null sein, wenn man die zu dem Knotenpunkte hinfließenden Ströme als positiv, die sich von demselben entfernenden hingegen als negativ in Rechnung zieht. Ferner muss in jedem geschlossenen Stromkreise die Summe der Producte aus Stromintensität und Widerstand gleich sein der Summe der in dem betreffenden Stromkreise bestehenden Potentialdifferenzen.

Denken wir uns einen Stromkreis, welcher ein Element von der elektromotorischen Kraft E enthält, und von dem sich bei a, b, c, d neue Stromkreise abzweigen. Die betreffenden Stromintensitäten und Widerstände mögen die den einzelnen Stromzweigen beigeschriebenen Werte haben.



Es ist dann für die beiden Verzweigungspunkte a und d offenbar:

$$J = i_1 + i_3 = i_2 + i_4 \, .$$

da

$$J - i_1 - i_3 = J - i_2 - i_4 = 0$$

sein muss. Für den Knotenpunkt b erhalten wir:

$$i_1 - i - i_2 = o, \text{ also } i = i_1 - i_2$$

Das zweite Kirchhoff'sche Gesetz liefert uns für den Stromkreis:

$$a\,b\,c : i\,w + i_1\,w_1 - i_3\,w_3 = o$$
$$E\,a\,c\,d : J\,W + i_3\,w_3 + i_4\,w_4 = E$$
$$c\,b\,d : i\,w + i_4\,w_4 - i_2\,w_2 = o$$
$$E\,a\,b\,d : J\,W + i_1\,w_1 + i_2\,w_2 = E$$

Durch Elimination von i_1, i_2, i_3, i_4 aus diesen Gleichungen erhält man:

$$i = J \frac{w_2\,w_3 - w_1\,w_4}{(w_1 + w_3)\,(w_2 + w_4) + w\,(w_1 + w_2 + w_3 + w_4)}$$

Richtet man nun den Apparat so ein, dass:

$$w_3 = w_4 \text{ und } i = o$$

ist, dass also in dem Zweige bc kein Strom fließt, was mit Hilfe eines in diesen Zweig eingeschalteten Strommessungsapparates leicht controliert werden kann, so muss:

$$w_3\,(w_2 - w_1) = o, \text{ d. h. } w_1 = w_2$$

sein. Wenn also w_1 den zu messenden, w_2 dagegen einen veränderlichen, jedoch seiner Größe nach stets bekannten Vergleichswiderstand bezeichnet, so ist der zu messende Widerstand dem Vergleichswiderstande gleich, sowie in bc die Stromintensität gleich Null ist. Dieses Princip ist in der sogenannten Wheatstone'schen Brücke zur Verwertung gekommen.

Bei den heute allgemein üblichen Apparaten für die Bestimmung des Widerstandes sind w_3 und w_4 durch einen Schleifcontact veränderliche Widerstände. Ist also in dem sogenannten Brückendraht (bc) die Stromintensität gleich Null, so muss:

$$w_2\,w_3 = w_1\,w_4 \text{ oder } w_1 = w_2 \frac{w_3}{w_4}$$

sein; es ist daher der Wert des Widerstandes w_1 durch Vergleich mit dem bekannten Widerstande w_2 zu ermitteln.

Die Messung von Widerständen bereitete große Schwierigkeiten, solange es nicht gelang, einen zuverlässigen und leicht reproducierbaren Normalwiderstand herzustellen. Dieses Problem wurde von W. v. Siemens gelöst, welcher als Einheit den Widerstand eines Quecksilberfadens von 1 *m* Länge und 1 mm^2 Querschnitt bei der Temperatur des schmelzenden Eises annahm, sowie auf diese Einheit bezogene Widerstandskästen herstellte.

Leiter erster Ordnung. Bezüglich des Leitvermögens der Metalle will ich mit Übergehung älterer Angaben von Davy, Becquerel, Pouillet u. a., deren Zuverlässigkeit wegen der nicht gehörigen Sorgfalt, welche man auf die Reindarstellung der benützten Metalle verwendete, nur eine begrenzte sein kann, hier einige Zahlen anführen, welche von Matthiessen im Vereine mit v. Bose für die reinen Metalle bestimmt worden sind. Diese beiden Forscher fanden:

	λ (Hg = 1)	λ (Ag = 100)	λ_t
Silber, hart	60·39	100	$100 - 0{\cdot}38287\ t + 0{\cdot}0009849\ t^2$
„ weich	65·64	108·54	
Kupfer, hart	60·36	99·95	$100 - 0{\cdot}36701\ t + 0{\cdot}0009009\ t^2$
„ weich	61·70	102·21	
Gold, hart	47·07	77·96	$100 - 0{\cdot}36745\ t + 0{\cdot}0008443\ t^2$
„ weich	47·92	79·33	
Zink	17·52	29·02	$100 - 0{\cdot}37047\ t + 0{\cdot}0008274\ t^2$
Cadmium	14·32	23·72	$100 - 0{\cdot}36871\ t + 0{\cdot}0007575\ t^2$
Zinn	7·56	12·36	$100 - 0{\cdot}36029\ t + 0{\cdot}0006136\ t^2$
Blei	5·02	8·32	$100 - 0{\cdot}38756\ t + 0{\cdot}0009146\ t^2$
Arsen	2·87	4·76	$100 - 0{\cdot}38996\ t + 0{\cdot}0008879\ t^2$
Antimon	2·79	4·62	$100 - 0{\cdot}39826\ t + 0{\cdot}0010364\ t^2$
Wismuth	0·75	1·25	$100 - 0{\cdot}35216\ t + 0{\cdot}0005728\ t^2$
Thallium	0·55	0·912	$100 - 0{\cdot}40264\ t + 0{\cdot}0008844\ t^2$
Eisen	—	—	$100 - 0{\cdot}51182\ t + 0{\cdot}0012915\ t^2$

In dieser Tabelle bezeichnet λ das Leitungsvermögen der Metalle bei 0° C., λ_t dagegen das Leitungsvermögen bei t° C., das bei 0° C. gleich 100 gesetzt.

Die Zahlen erweisen, dass das Leitungsvermögen der Metalle ausnahmslos mit steigender Temperatur abnimmt. Man glaubte früher, dass diese Gesetzmäßigkeit für excessive Temperatursteigerungen nicht mehr gelte, namentlich Lenz meinte, es träte ein Minimum der Leitfähigkeit ein, so dass dieselbe bei weiterer Temperatursteigerung zunähme. Das hat sich aber nicht bestätigt. William Siemens fand z. B. zwischen den absoluten Temperaturen T = 350°, beziehlich 1000° den Widerstand von Platin gleich:

$$34369 \cdot 10^{-6}\ T^{1/2} + 216407 \cdot 10^{-8}\ T - 2413 \cdot 10^{-4}$$

also eine Zunahme mit steigender Temperatur. Ebenso bestimmte Waltenhofen den Widerstand von Stahldrähten verglichen mit dem des Quecksilbers zu:

0·10 bei Zimmertemperatur,
0·63 bei Dunkelrothglut,
0·76 bei Hellrothglut,
0·86 bei Weißglut

und Bucknell fand für Platin-Iridiumdrähte eine Zunahme des Widerstandes beim Erhitzen bis zur Weißglut. Treten durch die Temperatursteigerungen Structuränderungen in den Metallen ein, so können sich auch die Widerstände abnorm ändern. In wie hohem Grade Structuränderungen jeder Art, wie z. B. die durch Druck oder Dehnung hervorgerufenen, den Widerstand beeinflussen, ist durch die Untersuchungen von Mousson, Chwolson u. a. außer allen Zweifel gesetzt worden. Oberbeck fand, um ein besonders merkwürdiges Beispiel anzuführen, für

Silberspiegel, die auf Glasplatten niedergeschlagen waren, zunächst ein abnorm geringes Leitvermögen, das mit der Zeit stetig zunahm, und oft nach zwei Jahren noch nicht sein Maximum erreicht hatte. Bezeichnet man die Zeit nach der Herstellung des Spiegels in Tagen mit t, so betrug z. B. der Widerstand eines aus ammoniakalischer Silberlösung durch Seignettesalz hergestellten Spiegels:

t	1	4	40	70	98	203	437	641
w	19·7	14·2	11·2	8·65	6·76	3·15	2·96	2·84

Das Silber hatte sich also offenbar zunächst in einer allotropen, schlecht leitenden Modification niedergeschlagen, die sich nur sehr langsam in die gewöhnliche, gut leitende Modification verwandelt.

Auch die goldgelbe und blaugrüne, von Cary Lea entdeckten Modificationen des Silbers zeigen zunächst ein sehr geringes Leitvermögen, das mit der Zeit stetig zunimmt. Alle Einwirkungen, die nach Cary Lea geeignet sind, die allotropen Modificationen des Silbers in gewöhnliches Silber zu verwandeln, wie Druck, starke Belichtung, Behandlung mit Säuren u. dgl. m., steigern auch das Leitvermögen.

Auch bei Änderung der Temperatur könnten Änderungen der Structur eintreten. Le Chatelier hat diese Annahme bis zu einem gewissen Grade wahrscheinlich gemacht durch die Beobachtung, dass der Widerstand der Metalle oberhalb ihrer letzten Umwandlungstemperatur linear mit der Temperatur steigt. Für reines Eisen liegt diese Temperatur oberhalb 850° C., für reines Nickel oberhalb 340°. Mechanische Beimengungen wie Silicium oder Kohle, deren Partikeln zwischen die Metalltheilchen eingebettet sind, verändern die Verhältnisse nicht wesentlich. Bei Legierungen hingegen treten die Eigenschaften der einzelnen Metalle zurück und machen den mittleren Eigenschaften der Legierung Platz.

Bei sehr tiefen Temperaturen nähert sich der Widerstand der Metalle der Null. So fand v. Wroblevski für den Widerstand einer Kupferrolle (w) in Siemens-Einheiten bei den unter t verzeichneten Temperaturen:

t	w
+ 100° C.	5·174 S. E.
+ 21·4	3·934 „ „
0°	3·614 „ „
— 103	2·073 „ „
— 146	1·360 „ „
— 193	0·580 „ „
— 200	0·414 „ „

Danach würde schon vor dem Erreichen des absoluten Nullpunktes der Temperatur der Widerstand der Kupferrolle auf Null herabgesunken sein.

Für weiches Eisen ergaben sich nach den Messungen von Dewar und Fleming:

t	w
100° C.	13777
0	8659
— 100	4010
— 182	1067
— 197	608

Die beiden zuletzt genannten Experimentatoren resümieren die Ergebnisse ihrer für zahlreiche Metalle durchgeführten Messungen dahin, dass die Curven, welche die Widerstände als Functionen der Temperatur darstellen, ausnahmslos für den absoluten Nullpunkt der Temperatur den Widerstand Null andeuten.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass nach den Untersuchungen von G. Wiedemann und Franz die Metalle und die Legierungen dieselbe Leitfähigkeit für die Wärme und die Elektricität haben. Es ergab sich z. B.:

	λ Wärme	λ Elektricität
Silber	100	100
Kupfer	73·2	79·3
Gold	53·2	58·5
Eisen	11·9	13·0
Blei	8·4	10·7
Platin	8·4	10·3
Wismuth . . .	1·8	1·9

Diese Entdeckung wurde von Fr. Weber und Tait in Zweifel gezogen, allein die Versuche von G. Kirchhoff und Hansemann, sowie von Berget haben ergeben, dass sie für Kupfer, Zink, Messing, Eisen, Zinn, Blei, Antimon und Quecksilber zweifellos besteht. Für das Eisen hatten Kirchhoff und Hansemann Abweichungen constatiert, nach den Messungen von Berget fügt sich dasselbe aber dem Gesetze.

Von den nicht metallischen Leitern wollen wir hier nur die Kohle etwas näher betrachten.

Diamant und Holzkohle leiten die Elektricität nicht, dagegen sind die graphitischen Modificationen der Kohle Leiter. So fand Matthiessen:

	Ag = 100
Graphit	0·0693 — 0·395
Gaskohle	0·0386
Bunsens Kohle . . .	0·0029

Mit steigender Temperatur nimmt nach Matthiessen die Leitfähigkeit der Kohle zu. So fand er z. B. für eine Kohle, deren Leitfähigkeit bei 0° den Wert 0·0236 (Hg = 1) hatte, dass die letztere zwischen 0 und 140° um 0·00245 für jeden Grad Temperatursteigerung zunahm Zu ähnlichen Resultaten sind Werner v. Siemens, Bergmann, Kemlein u. a. gekommen. In Übereinstimmung damit fanden auch Dewar und Fleming, dass die Kohle im Gegensatze zu den Metallen bei starker Abkühlung eine

Zunahme des Widerstandes erkennen lässt. Es ergab sich z. B. für den Kohlenstab einer Glühlampe bei den Temperaturen t der specifische Widerstand (w) wie folgt:

t	w
100	3835
0	3953
— 80	4054
— 100	4079
— 182	4180

Wie man aus diesen Angaben ersieht, stehen die leitenden Modificationen der Kohle auf der Grenze zwischen den Leitern erster und zweiter Ordnung, denn während sie jedenfalls den Strom leiten, ohne eine chemische Veränderung zu erleiden, nimmt ihr Leitvermögen wie das der meisten Leiter zweiter Ordnung mit steigender Temperatur zu.

Das Faraday'sche Gesetz. Ehe wir ausführlicher auf das Leitvermögen der Leiter zweiter Ordnung eingehen können, ist es nöthig, uns über die Art der Zersetzung derselben durch den Strom, sowie über die Abhängigkeit des Grades der Zersetzung von der Intensität des Stromes zu unterrichten.

Was den ersteren Punkt anbelangt, so müssen wir uns vorläufig damit begnügen, hervorzuheben, dass die Leiter zweiter Ordnung unter dem Einflusse des Stromes in der Regel in zwei Theilmolekeln zerfallen, von denen die eine, das sogenannte Anion, zu der positiven Elektrode oder der Anode, die zweite, das sogenannte Kation, zu der negativen Elektrode oder der Kathode wandert.

In welchem Zusammenhange steht, so müssen wir uns weiter fragen, die Menge der an den beiden Elektroden abgeschiedenen Ionen zu der Menge der den Leiter während der Zeiteinheit durchfließenden Elektricität?

Es ist in der That auffallend, dass man sich diese fundamentale Frage verhältnismäßig spät vorgelegt hat. Die Erklärung dafür ist in dem Umstande zu suchen, dass die genaue Messung der Stromintensitäten lange mit großen Schwierigkeiten verbunden war. Wir werden später sehen, durch welchen in seiner Einfachheit genialen Kunstgriff Faraday diese Schwierigkeit umgieng.

Die erste Gesetzmäßigkeit, die sich Faraday bei seinen grundlegenden Untersuchungen ergab, war die, dass die während gleicher Zeiträume an den Elektroden abgeschiedenen Mengen der Ionen der Stromintensität direct proportional sind. Wir wollen nur auf einige wenige Beispiele etwas näher eingehen.

Buff leitete Ströme von verschiedener Intensität durch eine Lösung von Silbernitrat, die sich zwischen Silberelektroden befand. Die Veränderung der Stromintensität führte er dadurch herbei, dass er in den Stromkreis verschiedene Drahtlängen von so großem Widerstande einschaltete,

dass die übrigen Widerstände dagegen zu vernachlässigen waren. Die Widerstände der genannten Drahtrollen verhielten sich zu einander wie:

4 : 2 : 1

so dass sich also gemäß dem Ohm'schen Gesetze bei gleichbleibender elektromotorischer Kraft die Stromintensitäten wie:

1 : 2 : 4

verhalten mussten. Die Intensität der Zersetzung, welcher die Silberlösung beim Hindurchleiten dieser verschieden intensiven Ströme unterlag, wurde durch Abwägen der während einer bestimmten Zeit an der Kathode abgeschiedenen Silbermenge gemessen. So erhielt er:

Stromintensität	Während 6000 Min. abgeschiedene Silbermenge in Milligrammen
1	130·93
	130·50
2	258·78
	259·17
4	518·33

Die abgeschiedenen Silbermengen sind also der Stromintensität proportional.

Es ist des weiteren schon von Faraday erwiesen worden, dass die Menge des von einem bestimmten Strome zersetzten Elektrolyten ganz unabhängig von der Concentration der elektrolysierten Lösung ist. Auch Buff hat diesen Satz bei seinen Untersuchungen bestätigt gefunden. Er elektrolysierte durch denselben Strom zwei Silberlösungen, von denen die eine 25 Milligramm, die andere 10 Milligramm Silbernitrat im Cubikcentimeter enthielt. Es ergab sich, dass die an den Kathoden abgeschiedenen Silbermengen gleich groß waren:

124·66 Mgr aus der concentrierten } Lösung
124·16 „ „ „ verdünnten }

Auch die Größe der Elektroden ist für die Menge der abgeschiedenen Ionen ganz ohne Belang. Faraday benützte, um diesen Punkt zu untersuchen, drei Zersetzungszellen mit verschieden großen Platinelektroden, die mit angesäuertem Wasser beschickt waren. Die während gleicher Zeiträume durch denselben Strom entwickelten Gasmengen waren in den drei Zellen gleich groß.

Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass die Menge des zersetzten Elektrolyten unabhängig von der Concentration der Lösung sowie von der Größe der Elektroden allein durch die Intensität des Stromes und die Dauer des Stromschlusses bedingt ist, dass man also umgekehrt die Menge des während einer bestimmten Zeit zersetzten Elektrolyten als ein Maß für die Intensität des Stromes benützen kann. Man hat diesen Vorschlag Faradays in der That allgemein acceptiert, sei es, dass man angesäuertes Wasser zersetzt und die Menge des entwickelten Knallgases

bestimmt, oder dass man ein gelöstes Metallsalz, wie Kupfersulfat oder Silbernitrat, der Einwirkung des auf seine Intensität zu prüfenden Stromes unterzieht und die an der Kathode abgeschiedene Metallmenge wägt.

Faraday verfolgte die Frage weiter und bestimmte die Intensität der Zersetzung, welche verschiedene Elektrolyte durch gleich starke Ströme erleiden. Er bediente sich, um die Messung der Stromintensität zu umgehen, des Kunstgriffes, dass er die mit verschiedenen Elektrolyten beschickten Zersetzungszellen in denselben Stromkreis einschaltete, so dass alle von demselben Strome durchflossen waren. So fand er z. B. bei der gleichzeitigen Zerlegung von Wasser und Stannochlorid, dass sich die Menge des zersetzten Wassers und des an der Kathode der zweiten Zersetzungszelle abgeschiedenen Zinnes zu einander verhielten wie:

18 : 117·06

es hatte sich also während der Zersetzung eines Moleculargewichtes Wasser angenähert ein Atomgewicht Zinn (118) aus dem Stannochlorid abgeschieden. Bei einem analogen Versuche mit geschmolzenem Bleichlorid fand er, dass während der Zersetzung eines Moleculargewichtes Wasser in der ersten Zersetzungszelle 201·7 Gewichtstheile Blei in der zweiten Zersetzungszelle abgeschieden wurden. Aus geschmolzenem Bleiborat schied dieselbe Elektricitätsmenge 202·58 Gewichtstheile Blei aus, also in beiden Fällen sehr angenähert ein Atomgewicht des Metalles (207). Vergleichen wir die bei diesen drei Versuchen abgeschiedenen Metallmengen mit der Menge des Wasserstoffes, welche durch die gleiche Elektricitätsmenge abgeschieden wurde, so finden wir, dass dieselben sich verhalten wie:

1 : 58·53 : 101

Dieselben sind also sehr angenähert chemisch äquivalent.

Es ergab sich damit für Faraday das weitere Problem, ob dieselbe wichtige Beziehung zwischen dem chemischen und dem elektrischen Äquivalentgewichte, wenn man so sagen darf, auch für die an der Anode abgeschiedenen Salzbestandtheile gilt. Die von ihm zur Entscheidung dieser Frage angewendete Untersuchungsmethode ist typisch geworden. Sie besteht darin, die Anode aus dem in dem Elektrolyt enthaltenen Metalle herzustellen, so dass das Anion durch Auflösen einer bestimmten Metallmenge das ursprüngliche Salz wieder herstellen kann. Sind nun die Mengen des Anion und des Kation einander äquivalent, so muss, wie unmittelbar einleuchtet, die an der Kathode niedergeschlagene Metallmenge der an der Anode aufgelösten gleich sein.

Faraday elektrolysierte geschmolzenes Silberchlorid, Bleichlorid und Bleijodid zwischen Silber-, beziehlich Bleielektroden und fand ausnahmslos, dass sich an der Kathode genau soviel Metall abschied, als an der Anode aufgelöst wurde, und zwar waren auch hier die durch gleiche Elektricitätsmengen ausgefällten, beziehlich aufgelösten Metallmengen einander äquivalent.

Diese Entdeckungen von Faraday, deren Bedeutung eine ganz fundamentale ist, haben so zahlreiche Experimentatoren geprüft und wieder geprüft, dass bei der vollständigen Übereinstimmung sämmtlicher Resultate an ihrer Richtigkeit nicht gezweifelt werden kann.

Einige Beispiele mögen genügen.

Hittorf fand bei der gleichzeitigen Elektrolyse des Kupfersulfates und des Silbernitrates:

Ausgeschiedene Silbermenge	. 1·008 gr
„ Kupfermenge	. 0·2975 gr

während die der ausgeschiedenen Silbermenge äquivalente Kupfermenge 0·2955 gr beträgt. Eben derselbe fand bei der Elektrolyse des Eisensulfates:

Ausgeschiedene Silbermenge	. 3·672 gr
„ Eisenmenge	. 0·9542 gr

Die aus den Äquivalentgewichten von Silber und Eisen berechnete Eisenmenge beträgt 0·9537 gr.

Bei der Elektrolyse des Zinksulfates ergab sich:

Ausgeschiedene Silbermenge	. . . .	0·6595 gr
„ Zinkmenge	gefunden . . .	0·1996 –
	berechnet . . .	0·1984 –

Um einige neuere Versuche anzuführen, sei erwähnt, dass Vanni für das Verhältnis der durch gleiche Elektricitätsmengen abgeschiedenen Kupfer- und Silbermengen fand:

Versuchsdauer	Kupfer	Silber	$\frac{\text{Kupfer}}{\text{Silber}}$
1 Stunde	0·3448 gr	1·1740 gr	0·2937
2 Stunden . . .	0·5397 –	1·8360 –	0·2936

Im Mittel seiner sämmtlichen Versuche findet er:

$$\frac{\text{Kupfer}}{\text{Silber}} = 0{\cdot}2938$$

während sich dasselbe Verhältnis aus den Äquivalentgewichten der beiden Metalle zu:

$$\frac{31{\cdot}59}{107{\cdot}66} = 0{\cdot}2934$$

berechnet.

Auch für die Äquivalenz des Kation und des Anion ließen sich aus den Versuchsdaten von Hittorf zahlreiche Belege anführen. Wir wollen einige diesbezügliche Versuche von Daniell besprechen, die, wenn sie auch weniger genau sind, doch ein gewisses historisches Interesse bieten.

Daniell elektrolysierte eine Lösung von Natriumchlorid in einem Voltameter, dessen Anode durch eine Zinnplatte gebildet war. Er fand, dass, während an der Kathode 16 Gewichtstheile Ätznatron entstanden, von der Anode 29·7 Gewichtstheile Zinn in Lösung gegangen waren. Es verhielt sich also die Menge des abgeschiedenen Natriumoxydes zu der

Menge des aufgelösten Zinn sehr angenähert, wie das Moleculargewicht des Natriumoxydes zu dem Atomgewichte des Zinn. Es ist nämlich:

$$62 : 16 = 115\cdot 1 : 29\cdot 7$$
$$\text{statt} \qquad = 118\cdot 0 : 29\cdot 7$$

Ebenso fand er bei der Elektrolyse des Natriumsulfates, dass sich an dem negativen Pole 15·2 Gewichtstheile Ätznatron abgeschieden hatten, denen 19·60 Gewichtstheile Schwefelsäure äquivalent wären. Dieselben mussten sich also an der Anode vorfinden, falls der Strom wirklich äquivalente Mengen der Ionen an den beiden Elektroden abscheidet. Daniell fand in der That bei der Untersuchung der Lösung an der Anode, dass dieselbe 19·2 Gewichtstheile, d. h. eine mit der Theorie sehr angenähert übereinstimmende Menge von Schwefelsäure enthielt.

Das Faraday'sche Gesetz hat sich also auch nach dieser Richtung hin vollkommen bestätigt.

Allein wir dürfen nicht verkennen, dass die von uns betrachteten Verbindungen alle ein und demselben Typus angehören, es sind nämlich Salze der Metalle, deren Oxyde nach den älteren Äquivalentgewichten die Formel MO haben, deren Salze also auch aus einem Äquivalent des Kation wie des Anion bestehen. Es kann demnach immer noch zweifelhaft erscheinen, ob die Verbindungen, deren Zusammensetzung nicht diesem einfachen Typus entspricht, in denen also Multipla der Äquivalente enthalten sind, sich in derselben Weise zersetzen oder nicht. Faraday selber meinte, die zuletzt genannten Salze wären keine Elektrolyte, es könnten, wie er sich ausdrückte, die Ionen nur in gleich vielen Äquivalenten wandern, aber nie in Vielfachen derselben. Die Erfahrung hat gelehrt, dass diese Meinung des großen Forschers eine irrige war, zahlreiche Verbindungen, welche Vielfache der Äquivalente enthalten, haben sich als Elektrolyte erwiesen, und zwar geht ihre Zersetzung dem Faraday'schen Gesetze gemäß vor sich.

Becquerel elektrolysierte in Zersetzungszellen mit Kupferanoden, Kupferchlorid ($Cu\ Cl_2$), Ferrichlorid ($Fe\ Cl_3$), Zinnchlorid ($Sn\ Cl_4$) und Antimonpentachlorid ($Sb\ Cl_5$). Gleichzeitig mit den diese Salze enthaltenden Zellen wurde ein mit angesäuertem Wasser beschicktes Voltameter in den Stromkreis eingeschaltet, um die Intensität des Stromes messen zu können. Der Gewichtsverlust der Kupferanoden wurde zur Bestimmung des durch den Strom ausgeschiedenen Chlor benützt.

Die Resultate der Versuche waren:

	Kupferverlust an der Anode (Mgr)	Ausgeschiedene Chlormenge gefunden (Mgr)	Ausgeschiedene Chlormenge berechnet (Mgr)	Im Voltameter zersetzte Wassermenge (Mgr)
$Cu\ Cl_2$ . .	23	12·9	11·1	2·83
$Fe\ Cl_3$ . .	18	10·0	9·2	2·34
$Sn\ Cl_4$ . .	16	9·0	9·2	2·34
$Sb\ Cl_5$ . .	24	13·2	13·5	3·44

Ein Vergleich der gefundenen und der berechneten Chlormengen ergibt, dass die letzteren der zersetzten Wassermenge äquivalent sind, woraus hervorgeht, dass sich an der Kathode nur Bruchtheile der Äquivalente der betreffenden Metalle abscheiden können.

Enthalten zwei Salze äquivalente Mengen von Chlor oder einem anderen Anion, dagegen Vielfache der Äquivalente an Metall, so werden die Mengen der abgeschiedenen Anionen einander äquivalent sein, die Kationen dagegen müssen sich in denselben Vielfachen der Äquivalente abscheiden, nach welchen sie in den elektrolysierten Salzen enthalten waren. Elektrolysiert man z. B. Eisenchlorür ($Fe\,Cl_2$) und Kupferchlorür ($Cu_2\,Cl_2$), so werden beide bei gleicher Dauer des Stromschlusses und gleicher Stromintensität dieselben Mengen von Chlor abscheiden. Berechnet man aber die der zersetzten Wassermenge äquivalente Metallmenge, so wird dieselbe, die Richtigkeit unserer Schlussfolgerung vorausgesetzt, für das Eisenchlorür mit der beobachteten übereinstimmen, für das Kupferchlorür dagegen die Hälfte der abgeschiedenen Metallmenge betragen. Becquerel fand in der That bei der Elektrolyse der beiden Salze:

	Zersetzte Wassermenge	Abgeschiedene Metallmenge berechnet	Abgeschiedene Metallmenge gefunden
$Fe\,Cl_2$ . .	1·5 Mgr	4·6 Mgr	5·0 Mgr
$Cu_2\,Cl_2$ . .	1·93 „	6·78 „	13·5 „

Aus demselben Grunde müsste die bei der Elektrolyse des Antimonchlorides abgeschiedene Antimonmenge zwei Drittheile der aus der gleichzeitig zersetzten Wassermenge berechneten sein. Becquerel fand in der That:

	Zersetzte Wassermenge	Ausgeschiedene Antimonmenge berechnet	Ausgeschiedene Antimonmenge gefunden
$Sb\,Cl_3$ . .	11·0 Mgr	78·80 Mgr	51·5 Mgr
	1·29 „	9·20 „	6·0 „

Die chemische Zusammensetzung des Anion ist dabei natürlich ganz ohne Belang. Becquerel fand z. B. bei der gleichzeitigen Elektrolyse von Kupfernitrat in wässriger Lösung und Kupferoxydul in ammoniakalischer Lösung für die in der ersteren ausgeschiedene Kupfermenge:

2·5 beziehlich 15 Milligramme

während in der Kupferoxydullösung:

5 beziehlich 30 Milligramme

zur Abscheidung gekommen waren. Ebenso fand er beim Hindurchleiten desselben Stromes durch eine Lösung von Kupfernitrat und von unterschwefligsaurem Kupferoxydul für die bei gleicher Dauer der Einwirkung ausgeschiedene Kupfermenge:

aus dem Oydsalz . . . . 26 Mgr
„ „ Oxydulsalz . . . . . . 53 „

Es ist also durch diese Versuche entgegen der Ansicht von Faraday nicht allein nachgewiesen, dass die Verbindungen, welche Vielfache der Äquivalente enthalten, Elektrolyte sein können, sondern dass die Zersetzung derselben auch dem elektrolytischen Gesetze folgt, insofern gleich starke Ströme in gleichen Zeiträumen äquivalente Mengen der Anionen und die entsprechenden Mengen der Kationen abscheiden.

Suchen wir nach einer allgemeinen Fassung des Faraday'schen Gesetzes, so gehen wir am besten von dem eleganten, von A. W. v. Hofmann angegebenen Vorlesungsversuche über die gleichzeitige Elektrolyse des Chlorwasserstoffes, des Wassers und des Ammoniaks aus. Die aus den drei Verbindungen abgeschiedenen Wasserstoffvolumina sind gleich groß, die Volumina des gleichzeitig ausgeschiedenen Stickstoff, Sauerstoff und Chlor verhalten sich untereinander wie:

$$1 : 2 : 3$$

Betrachten wir nun die Formeln der drei elektrolysierten Verbindungen:

$$H-Cl, \qquad {H \atop H}{>}O, \qquad {H\diagdown \atop {H-N \atop H\diagup}}$$

so werden wir aus der Gleichheit der abgeschiedenen Wasserstoffvolumina folgern müssen, dass

derselbe Strom in gleichen Zeiten eine gleiche Anzahl von Valenzen zu lösen vermag,

womit implicite das Gesetz ausgesprochen ist, dass jede Valenzstelle Trägerin einer Elektricitätsmenge ist, die für sämmtliche Elektrolyte gleich groß sein muss.

Nicht allein der soeben erwähnte Hofmann'sche Versuch, sondern sämmtliche im Verlaufe der obigen Auseinandersetzungen erwähnten Erscheinungen finden durch diese Fassung des Gesetzes eine einfache, ungezwungene Erklärung. Einige Beispiele werden zur vollkommenen Erläuterung genügen. Wir sahen, dass die gleichen Elektricitätsmengen aus Kupferchlorür die doppelte Kupfermenge ausschieden wie aus Kupferchlorid. Betrachten wir die Formeln dieser beiden Verbindungen

$$\begin{matrix} Cu-Cl \\ | \\ Cu-Cl \end{matrix} \qquad Cu{<}{Cl \atop Cl}$$

so kann uns das nicht wundernehmen, denn die Lösung der beiden Chlorvalenzen setzt bei dem Kupferchlorür zwei Atome Kupfer in Freiheit, während bei dem Kupferchlorid die beiden Chlorvalenzen durch ein Kupferatom gesättigt waren. Elektrolysiert man gleichzeitig die Verbindungen:

$$Ag-Cl, \qquad Fe{<}{Cl \atop Cl}, \qquad Sb \begin{matrix} \diagup Cl \\ -Cl, \\ \diagdown Cl \end{matrix} \qquad Sn \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix}$$

so ist der Befund der Becquerel'schen Versuche, dass, während sich ein

Atomgewicht Silber ausscheidet, nur ein halbes Atomgewicht Eisen, ein Drittel Atomgewicht Antimon und ein Viertel Atomgewicht Zinn in Freiheit gesetzt wird, aus den Formeln unmittelbar verständlich.

Faradays elektrolytisches Gesetz, welches Hittorf wohl mit Recht eine der wichtigsten Entdeckungen unseres Jahrhunderts genannt hat, unterlag anfangs mannigfachen Bedenken und Anzweiflungen. Martens, de la Rive, Schönbein, Jacobi u. a. hielten es nicht für streng giltig, und erhoben namentlich den Einwand, der Grad der Zersetzung eines Elektrolyten sei von der Concentration der angewendeten Lösung abhängig. Dieser Einwand ist durch die oben besprochenen Versuche von Buff mit verschieden concentrierten Silberlösungen widerlegt. Bedenklicher war es, dass Faraday selber im weiteren Verlaufe seiner Untersuchungen Zweifel an der Giltigkeit seines Gesetzes für schwache Ströme erhob, insofern er die Möglichkeit einer metallischen Leitung innerhalb der Elektrolyte nicht in Abrede stellte. Allein auch dieser Zweifel ist durch die Versuche von Buff und Soret zerstreut worden, selbst für die schwächsten Ströme behält das Gesetz seine volle Giltigkeit.

Buff elektrolysierte eine Silbernitratlösung (25 Mgr $Ag\,N\,O_3$ in 1 Cm^3 der Lösung) zwischen Silberelektroden und bestimmte sowohl die Gewichtszunahme der Kathode als die Gewichtsabnahme der Anode. Der ohnehin schon schwache Strom seiner kleinen Batterie wurde noch zum Überflusse durch die Einschaltung eines Widerstandes geschwächt. Zwei mit diesem Strome angestellte Versuche ergaben:

I.

Gewichtszunahme der Kathode	266·6	Mgr
Gewichtsabnahme der Anode	267·0	Mgr

II.

Gewichtszunahme der Kathode	267·4	Mgr
Gewichtsabnahme der Anode . . .	267·6	Mgr

Die Versuche verliefen also dem Gesetze entsprechend, und wenn wir hinzufügen, dass der Strom zur Abscheidung der angegebenen Silbermenge 9 Tage brauchte, so wird man sich auch über die geringe Intensität desselben eine Vorstellung bilden können.

Buff prüfte das Gesetz noch in einer anderen Weise. Er schaltete in denselben Stromkreis eine mit Silbernitrat beschickte Zersetzungszelle, sowie ein Voltameter mit verdünnter Schwefelsäure ein, dessen Anode durch ein Silberblech gebildet war. Durch beide ließ er den Strom seiner kleinen Batterie während 15 Stunden und 22 Minuten circulieren und bestimmte die an der Kathode der ersten Zersetzungszelle abgeschiedene, sowie die an der Anode des Voltameters aufgelöste Silbermenge. Er fand für die erstere 47·1 Mgr, für die letztere 47·25 Mgr, also ganz dem elektrolytischen Gesetze entsprechend.

Es gelang Buff, einen constanten Strom herzustellen, der nach seinen durch Monate fortgesetzten Beobachtungen ein volles Jahr gebraucht haben würde, um 2·18 Cm^3 Wasserstoff aus angesäuertem Wasser zu entwickeln. Er leitete diesen äußerst schwachen Strom durch eine bei 15° C. gesättigte Natriumsulfatlösung, durch verdünnte Schwefelsäure, welche auf 1600 Cm^3 destillierten Wassers 6 Cm^3 englischer Schwefelsäure enthielt, und durch destilliertes Wasser. Er bestimmte die aus diesen drei Flüssigkeiten entwickelten Wasserstoffvolumina und berechnete gleichzeitig die von dem elektrolytischen Gesetze verlangten Volumina. So fand er unter anderem:

	Wasserstoffvolum in Cm^3 bei 0° und 336·9 Par. Linien Quecksilberdruck	
	gefunden	berechnet
Na_2SO_4	0·449	0·481
	0·257	0·239
	0·277	0·312
verdünnte H_2SO_4	1·018	1·074
	0·293	0·252
	0·202	0·228
destilliertes Wasser . . .	1·094	1·090
	0·546	0·685
	0·291	0·273

Die Abweichungen zwischen den gefundenen und den berechneten Werten finden wohl ihre genügende Erklärung in der großen Schwierigkeit, mit der die genaue Messung so kleiner Gasvolumina verbunden ist. Jedenfalls erweisen diese Versuche, die von Soret später bestätigt worden sind, dass Faradays elektrolytisches Gesetz entgegen der Ansicht seines unsterblichen Entdeckers auch für sehr schwache Ströme zu vollem Rechte besteht, so dass dasselbe als ein nach jeder Richtung hin erwiesenes Naturgesetz zu betrachten ist.

Elektrische Einheiten. Mit Hilfe dieses Gesetzes wurde die erste Einheit für die Stromintensität festgestellt. Man wählte nach dem Vorschlage von Faraday als Einheit der Stromintensität die, welche während der Zeiteinheit die Gewichtseinheit einer chemischen Verbindung zu zerlegen vermag, als Einheit der elektromotorischen Kraft die eines Daniell'schen Elementes. Ist die Einheit der elektromotorischen Kraft so wie die der Stromintensität einmal festgestellt, so ist die Einheit des Widerstandes durch das Ohm'sche Gesetz unmittelbar gegeben. Die große Wichtigkeit, welche die Stromconstanten infolge der unerwartet schnellen Entwicklung der Elektrotechnik gewannen, ließ es wünschenswert erscheinen, ein einheitliches Maß für dieselben zu gewinnen. Der zu diesem Behufe nach Paris im Jahre 1881 einberufene internationale Congress zog die sogenannten

elektromagnetischen Einheiten vor, da die Intensität der Ströme am schnellsten und sichersten durch ihre Wirkung auf Magnete gemessen werden kann. Als Einheit der Masse, der Länge und der Zeit wurden das Gramm, das Centimeter und die Secunde festgesetzt. Als elektromagnetische Einheit des Stromes wurde diejenige Intensität gewählt, welche, um die Einheit der Fläche kreisend, dieselbe Wirkung auf einen Magnetpol ausübt, wie ein unendlich kleiner Magnet von dem Moment Eins. Die Einheit der elektromotorischen Kraft wurde gleich gesetzt der durch die Einheit der magnetischen Kräfte in einem geschlossenen Kreise inducierten Kraft, wenn derselbe sich so dreht, dass seine Projection auf die gegen die magnetischen Kräfte senkrechte Ebene sich in der Zeiteinheit um die Flächeneinheit ändert. Die Einheit des Widerstandes ist dann gleich dem Widerstande eines geschlossenen Kreises, in dem bei der Einschaltung der elektromotorischen Kraft Eins ein Strom von der Intensität Eins circuliert. Um nun nicht mit zu großen Zahlen zu thun zu haben, nannte man das 10^8fache der elektromotorischen Einheitskraft ein Volt, das 10^9fache der Widerstandseinheit ein Ohm, und das 10^{-1}fache der Stromeinheit ein Ampère. Ein Volt ist also die elektromotorische Kraft, die in einem Stromkreise, dessen Widerstand gleich 1 Ohm ist, einen Strom von der Intensität eines Ampère gibt.

Um die praktischen Einheiten der Stromconstanten auf diese legalen, absoluten Einheiten reducieren zu können, sei bemerkt, dass

1 Daniell = 1·10 Volt

ist; dass die von W. v. Siemens vorgeschlagene Einheit des Widerstandes, d. h. der Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 Meter Länge und 1 Mm^2 Querschnitt bei 0° C. gleich 0·943 Ohm (1 Ohm = 1·06 S. E.) ist und endlich dass 1 Ampère in der Secunde

1·118 Mgr Silber, oder 0·3281 Mgr Kupfer oder
0·1740 Cm^3 Knallgas von 0° C. und 760 Mm Druck

ausscheidet.

Ladungen der Ionen. Da die Leitung des Stromes in Elektrolyten ohne gleichzeitige chemische Zersetzung nicht möglich ist, der Transport der Elektricität also an den Transport der Ionen gebunden ist, so folgt aus dem Faraday'schen Gesetze, dass jede Valenzstelle der Ionen die gleiche Elektricitätsmenge unabhängig von der chemischen Natur der Ionen mit sich führen muss. Nach den soeben angeführten Bestimmungen scheidet 1 Amp. während einer Secunde 1·118 Mgr Silber ab, die Elektricitätsmenge, die mit jedem Grammäquivalent eines einwertigen Ion wandert, beträgt mithin

$$\frac{107{\cdot}94 \times 1000}{1{\cdot}118} = 96540 \text{ Coulomb.}$$

wenn man als 1 Coul. die Elektricitätsmenge definiert, die bei der Stromintensität 1 Amp. die Einheit des Querschnittes passiert.

Um sich einen Begriff von den mechanischen Wirkungen dieser ungeheueren Ladungen der Ionen zu machen, kann man nach v. Helmholtz folgende Betrachtung anstellen. Der Strom von der Intensität 1 Amp. zersetzt in der Secunde 0·0933 Mgr Wasser. Dabei fließen durch die Strombahn nach den Messungen von Weber und Maxwell rund 3×10^{12} elektrostatische Einheiten der Elektricitätsmenge. Als elektrostatische Einheit definieren wir die Elektricitätsmenge, die auf eine gleich große, gleichnamige Elektricitätsmenge in der Entfernung von 1 Mm die Einheit der Kraft ausübt, d. h. die Kraft, die während einer Secunde auf ein Milligramm wirkend, demselben die Geschwindigkeit von 1 Mm pro Secunde ertheilen würde. Das Gewicht von einem Milligramm würde demselben die Geschwindigkeit:

$$9809 \frac{\text{Mm}}{\text{Sec}}$$

ertheilen, so dass also die Einheit der Kraft $= \frac{1}{9809}$ von dem Gewichte eines Milligrammes wäre.

Nach dem Coulomb'schen Gesetze beträgt die Kraft, welche die beiden Elektricitätsmengen + E und — E auf einander ausüben, wenn ihre Entfernung gleich r ist:

$$F = \frac{E^2}{r^2} \frac{\text{Mgr}}{9809}$$

Die bei der Zerlegung eines Milligramm Wasser die Strombahn durchfließende Elektricitätsmenge beträgt nach den obigen Messungen:

$$E = 32{\cdot}15 \text{ Billionen Einheiten}$$

Setzen wir r = 1 km = 1000000 Mm, so erhalten wir:

$$F = 105400 \text{ kg}$$

d. h. bringt man die entgegengesetzten Ladungen der Ionen von einem Milligramm Wasser auf zwei um 1 Kilometer von einander entfernte isolierte Kugeln, so werden die letzteren eine Anziehung auf einander ausüben, die der Schwere von mehr als hunderttausend Kilogramm gleich ist.

Anwendungen des Faraday'schen Gesetzes. Inwieweit das Faraday'sche Gesetz zur directen Lösung wissenschaftlicher Fragen verholfen hat, möge an zwei Beispielen erläutert werden.

Es leuchtet zunächst ein, dass man mit Hilfe dieses Gesetzes das Atomgewicht der Metalle bestimmen kann, deren Salze im gelösten oder geschmolzenen Zustande den Strom leiten. Man verwendet bei derartigen Bestimmungen als Normalmetall am besten das Silber, da es zur voltametrischen Strommessung am geeignetsten ist und sein Atomgewicht dank den classischen Untersuchungen von Stas zu den bestbestimmten gehört, die die Chemie besitzt.

J. Popper bestimmte z. B. auf diesem Wege das Atomgewicht des Antimons, indem er die aus einer salzsauren Lösung von Antimontrichlorid

elektrolytisch abgeschiedene Antimonmenge mit der Silbermenge verglich, die derselbe Strom aus einer Silbernitratlösung niederschlug. Er fand:

Gewicht des ausgeschiedenen Antimon	Gewicht des ausgeschiedenen Silber	Atomgewicht des Antimon Ag = 107·66
4·4117	11·8014	120·72
4·9999	13·3965	120·82
5·2409	14·0679	120·54

Die Zahlen, die unter einander vortrefflich übereinstimmen, sind aus noch nicht aufgeklärten Gründen um naheza 1% höher als das zuverlässigste, von J. P. Cooke auf chemischem Wege bestimmte Atomgewicht:

$$Sb = 119{\cdot}60$$

Besonders wichtige Dienste leistete das Faraday'sche Gesetz für die Aufklärung der Constitution der Salze und der Vorgänge bei ihrer elektrolytischen Zersetzung.

Bekanntlich meinte die ältere chemische Schule, in jedem Salze wären zwei wesentliche Bestandtheile von einander zu unterscheiden, ein basisches und ein saueres Oxyd; ein Salz könnte nicht anders als durch die Vereinigung zweier solcher Oxyde entstehen. Man gieng sogar, um die Einheit des Systemes zu retten, so weit, salzbildende Substanzen wie das Chlor für sauerstoffhaltig zu erklären, trotzdem es nicht gelingen wollte, den Sauerstoff nachzuweisen. Davy, der sich vergeblich bemüht hatte, die oxydierte Salzsäure, denn so nannte man nach Berthollets Vorschlag das Chlor, in ihre Bestandtheile zu zerlegen, zog aus seinen Versuchen den Schluss, Chlor sei ein Element, ein Schluss, der so einfach und folgerichtig er uns heute erscheint, doch von den damaligen Chemikern, Berzelius an der Spitze, auf das energischste bekämpft wurde. Freilich gieng damit Hand in Hand die andere Auffassung Davy's, dass nicht der Sauerstoff, wie man seit Lavoisier geglaubt hatte, das säurebildende Element sei, sondern dass man diese Rolle dem Wasserstoff übertragen müsse, dass die Salze nicht durch die Verbindung zweier Oxyde, sondern durch die Ersetzung des basischen Wasserstoffes der Säuren durch Metalle entstehen. Wie schwer es selbst den vorurtheilslosesten Chemikern wurde, sich von der älteren, durch die Autorität Lavoisiers gestützten Anschauung über die Constitution der Salze loszumachen, wird recht deutlich dadurch illustriert, dass ein so vorsichtig und nüchtern urtheilender Forscher wie Berzelius von dem Sauerstoffgehalte des Ammoniak wegen seiner basischen Eigenschaften so unbedingt überzeugt war, dass als Henry und der jüngere Berthollet bei der Zersetzung des Ammoniak durch den Funkenstrom nur Stickstoff und Wasserstoff, dagegen keinen Sauerstoff auffinden konnten, er nicht Anstand nahm, die zuerst genannten Gase als Oxyde des Ammonium anzusprechen. Liebig, dem seine Zeitgenossen eher eine zu große Rücksichtslosigkeit gegen hergebrachte Meinungen vorwerfen konnten, als das Gegentheil, bezeichnet in einem Briefe an Wöhler die

Vorstellung, die organischen Säuren seien Wasserstoffsäuren, als eine „absurde", der er sich aber nicht erwehren könne, und der er dann bekanntlich in seiner classischen Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren Ausdruck lieh.

Der Streit über die dualistische oder monistische Constitution der Salze und Säuren wurde mit großer Heftigkeit geführt, und dass er sich schließlich zugunsten der letzteren Anschauung entschieden hat, dazu haben die Versuche von Daniell über die Elektrolyse der Alkalisalze nicht wenig beigetragen.

Im Sinne der dualistischen Theorie nahm man an, der Strom zerlege die Salze in ihre beiden Bestandtheile: die Basis, die sich an dem negativen Pole abscheide, und die Säure, die zum positiven Pole wandere. Man erhielt ja auch in der That bei der Elektrolyse der Salze der Alkalien und alkalischen Erden an den beiden Elektroden äquivalente Mengen der Basis und der Säure. Die gleichzeitige Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff an den beiden Polplatten erklärte man durch die Elektrolyse des Wassers, die neben der der Salze vor sich gehen sollte. Dass sich aus den Salzen der schweren Metalle an der Kathode nicht die Basis sondern das Metall ausschied, sollte durch die Reduction des ursprünglich abgeschiedenen Metalloxydes durch den gleichzeitig auftretenden Wasserstoff bedingt sein, womit das Ausbleiben der Wasserstoffentwicklung bei der Elektrolyse der zuletzt genannten Salze in vollkommener Übereinstimmung zu stehen schien. Faradays Entdeckung reducierte diese ganze Theorie, wie Daniells denkwürdige Versuche erwiesen, zu einem Nichts.

Daniell elektrolysierte zunächst, indem er in denselben Stromkreis ein Voltameter einschaltete, eine Lösung von Natriumsulfat. Er fand, dass sich in dem Voltameter und in der Zersetzungszelle gleich große Gasvolumina abschieden, nämlich 70·8 Cubikzoll, beziehlich 67·75 Cubikzoll. Außerdem fanden sich aber an den Polen der Zersetzungszelle unter sich und der abgeschiedenen Wasserstoffmenge äquivalente Mengen von Ätznatron und Schwefelsäure vor. Schon dieser Befund ist mit dem Faraday'schen Gesetze nicht in Einklang zu bringen, denn derselbe Strom der in dem Voltameter die beiden Wasserstoffvalenzen auflöste, hätte, falls man sämmtliche Zersetzungsproducte in der Zelle als primär durch den Strom erzeugte betrachten wollte, daselbst außer den beiden Wasserstoffvalenzen auch noch die beiden Natriumvalenzen auflösen müssen.

Noch auffallender sind die Verhältnisse bei dem folgenden Versuche. Derselbe Strom wurde durch eine Lösung von Natriumsulfat und durch geschmolzenes Bleichlorid geleitet. Aus der ersteren schied sich ab an der Kathode:

11·7 Cubikzoll Wasserstoff und 7·5 Gramm Ätznatron

und an der Anode:

9·63 Gramm Schwefelsäure

während aus dem geschmolzenen Bleichlorid 21·66 Gramm Blei reduciert wurden. Auch dieser Befund steht im Widerspruche mit dem elektrolytischen Gesetze, der sich aber leicht beheben lässt, wenn man die Zersetzungsproducte der Glaubersalzlösung als secundär durch die Einwirkung des Lösungswassers auf die primären Zersetzungsproducte des Salzes entstanden betrachtet. Daniell sah ganz im Sinne der Davy'schen Theorie das Glaubersalz nicht als eine Verbindung von Natriumoxyd und Schwefeltrioxyd an, sondern als eine monistische Verbindung

$$Na_2\,SO_4$$

entstanden aus der Schwefelsäure durch die Substitution der beiden Wasserstoffatome durch zwei Natriumatome. Der Verlauf des zuletzt besprochenen Versuches erklärt sich also im Sinne des Faraday'schen Gesetzes folgendermaßen: Der Strom löst in beiden Salzen, ganz wie das Gesetz es verlangt, zwei Valenzen auf:

$$\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\!>SO_4 \text{ und } Pb\!<\!\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

es scheiden sich mithin an den Kathoden der beiden Zersetzungszellen äquivalente Mengen von Natrium und Blei ab, während gleichzeitig die Gruppe SO_4, beziehlich die beiden Chlorionen zu der Anode wandern. Das Chlor wird aus der geschmolzenen Salzmasse entweichen, während gleichzeitig die Gruppe SO_4 durch die Einwirkung des Lösungswassers sich in Schwefelsäure und Sauerstoff zerlegt:

$$SO_4 + H_2\,O = H_2\,SO_4 + O$$

Das aus der Glaubersalzlösung an der Kathode abgeschiedene Natrium wird seinerseits auf das Lösungswasser einwirken: es wird Ätznatron entstehen und eine dem ursprünglich abgeschiedenen Natrium äquivalente Menge von Wasserstoff wird entweichen. Wir sehen also, dass diese Erscheinungen bei richtiger Deutung sich dem elektrolytischen Gesetze vollkommen unterordnen, und wie umgekehrt das durch andere Thatsachen wohlerwiesene Gesetz zu einer richtigen Interpretation der Beobachtungen führen muss.

Die Wasserstoffentwicklung an der Kathode während der Zersetzung der Ammoniakverbindungen erklärt sich ebenso einfach im Sinne der von Berzelius aufgestellten Ammoniumtheorie. Es muss beispielsweise bei der Elektrolyse des Ammoniumsulfates, wie Daniell auch thatsächlich beobachtet hat, an der Kathode Ammoniak und Wasserstoff, an der Anode dagegen Sauerstoff und Schwefelsäure frei werden, und zwar müssen die Mengen der sämmtlichen Zersetzungsproducte einander äquivalent sein. Denn das Salz:

$$\begin{matrix} NH_4 \\ NH_4 \end{matrix}\!>SO_4$$

zerfällt unter dem Einflusse des Stromes zunächst in 2 NH_4 und SO_4, die ersten zerfallen in:

$$2\,NH_3 + H_2$$

Das letztere dagegen zersetzt sich zu:

$$SO_3 + O$$

Bekanntlich hat diese Deutung des Vorganges eine nicht unwesentliche Stütze durch die Versuche von Berzelius und Hiesinger erhalten, welche bei der Elektrolyse von Ammoniaksalzen in Zersetzungszellen, deren Kathoden aus Quecksilber bestanden, Ammoniumamalgam erhielten.

Leiter zweiter Ordnung. Es gibt eine ganze Reihe von Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur den Strom gar nicht oder schlecht leiten, deren Leitvermögen aber mit steigender Temperatur sehr schnell zunimmt und die dann unter gleichzeitiger chemischer Zersetzung, also als Leiter zweiter Ordnung leiten. Zu diesen Substanzen gehören die meisten festen Salze und Glas.

Hittorf fand z. B. für den Widerstand eines 15·2 Cm langen und 5·5 Mm dicken Stabes aus Cuprosulfid ($Cu_2\,S$), verglichen mit dem Widerstande eines Platindrahtes von 9 Mm Länge und 0·4987 Mm Durchmesser bei Anwendung schwacher Ströme:

Temperatur	0°	51°	103°	107°	192°
Widerstand	1130	120	22·4	9·4	2

Der Widerstand fällt also sehr schnell mit steigender Temperatur. Dass das Cuprosulfid unter gleichzeitiger chemischer Zersetzung leitet, ließ sich bei Anwendung stärkerer Ströme erweisen. Bei 110° beginnt am negativen Pole die Ausscheidung von Kupfer in Form eigenthümlicher, dendritischer Gebilde, die sich allmählich gegen den positiven Pol hin vergrößern und schließlich den ganzen Stab zersprengen. An dem positiven Pole entsteht gleichzeitig Cuprisulfid ($Cu\,S$).

Ganz ähnlich verhält sich ein Stab von Silbersulfid ($Ag_2\,S$). Auffallend ist es jedoch, dass die entsprechenden Selenverbindungen einfach metallisch leiten, und zwar nimmt das Leitvermögen derselben mit steigender Temperatur ab.

Dieselben Verhältnisse wie bei den oben erwähnten Schwefelverbindungen walten nach den Versuchen von E. Wiedemann bei dem Chlorid, dem Bromid und dem Jodid des Bleies ob. Dieser Physiker leitete den Strom mittelst eingeschmolzener Platinelektroden durch die besagten Verbindungen und beobachtete bei verschiedenen Temperaturen (t) die Ausschläge eines empfindlichen Spiegelgalvanometers (A). Er fand:

Bleichlorid

t	80 ;	95;	110;	130;	145;	162;	175;	190;	200;
A	5·5;	9;	19;	24;	68;	132;	238;	382;	580;

Bleibromid

t	185;	205;	260;	275;	295;	320;
A	4;	4;	20;	42;	85;	210;

Bleijodid

t	200;	240;	264;	290;	300
A	3;	58;	76;	137;	192

Wir finden also, dass ausnahmslos mit steigender Temperatur der Ausschlag des Galvanometers ein größerer wird, es muss also mit steigender Temperatur auch das Leitungsvermögen der genannten Verbindungen zunehmen. Diese Versuche sind später auf Veranlassung von E. Wiedemann durch J. Rosenthal wieder aufgenommen worden. Dabei stellte sich dasselbe Resultat heraus: das Leitungsvermögen nahm mit steigender Temperatur zu. Doch ergaben sich bei einigen Verbindungen dauernde Änderungen des Leitvermögens. Bleichromat z. B. zeigte mit der Zeit eine Abnahme seines Leitvermögens, während im Gegentheile Bleichlorid nach dem Erhitzen ein dauernd höheres Leitvermögen zeigte als vor dem Erhitzen. Übrigens sind die fraglichen Substanzen Leiter zweiter Ordnung, wie E. Wiedemann ganz unzweideutig nachgewiesen hat.

In ganz derselben Weise leitet nach Buff, Beetz u. a. bei hohen Temperaturen das Glas. Der erstere z. B. fand, indem er als Einheit den Widerstand eines Silberdrahtes von 345440 Mm Länge und 1·5 Mm Durchmesser wählte, für den Widerstand des Glases bei:

200°;	250°;	300°;	350°;	400
2582;	158·3;	16·8;	11·8;	8·4

Derselbe fällt also bei steigender Temperatur sehr schnell. Dass das Glas nur unter gleichzeitiger chemischer Zersetzung zu leiten vermag, ließ sich mit Sicherheit nachweisen.

Die genaue Bestimmung des Widerstandes für die Leiter zweiter Ordnung bereitete mannigfache Schwierigkeiten. Da diese Verbindungen den Strom nur unter gleichzeitiger chemischer Zersetzung leiten, so wird die Zusammensetzung des Leiters, damit also auch sein Leitvermögen fortwährend geändert. Dazu kommt, dass, wie wir in der Folge ausführlicher auseinandersetzen werden, die an den Elektroden abgeschiedenen Zersetzungsproducte elektromotorisch wirken, so dass der Leiter von einem dem ursprünglichen entgegengesetzten Strome, dem sogenannten Polarisationsstrome durchflossen wird.

Für eine Reihe gelöster Salze kann man diese Schwierigkeit umgehen, indem man die Elektroden aus dem in dem Salze enthaltenen Metalle herstellt. Die Polarisation ist dann minimal und da sich an der Anode genau soviel Metall auflöst, als sich an der Kathode abscheidet, so erleidet auch die Zusammensetzung der Lösung keine Änderung. Allein für eine große Anzahl von Verbindungen wie die Säuren und die Alkalisalze ist diese Anordnung undurchführbar. Man hilft sich dann nach dem Vorschlage von F. Kohlrausch auf die Weise, dass man die Lösung durch einen Strom durchfließen lässt, dessen Richtung sich fortwährend ändert. Man kann solche Wechselströme leicht mit Hilfe eines kleinen

Inductoriums herstellen. Das Verschwinden des Stromes in dem Brückendraht controliert man dann entweder mit Hilfe eines Dynamometers oder, wie jetzt allgemein üblich ist, mit Hilfe eines Telephones.

Die flüssigen Leiter befinden sich bei diesen Bestimmungen in Glasgefäßen zwischen platinierten Elektroden. Um nun den Widerstand, der durch die Dimensionen des Gefäßes, sowie durch den Abstand der Elektroden bedingt ist, leicht auf eine bestimmte Einheit beziehen zu können, bestimmt man für jedes Gefäß die Widerstandscapacität, d. h. den Widerstand, den die betreffende Schicht einer Flüssigkeit von dem Widerstande 1 dem Strome entgegensetzen würde. Bezeichnen wir die Widerstandscapacität mit γ, den Widerstand, den man findet, wenn sich zwischen den Elektroden des Widerstandsgefäßes eine Flüssigkeit von dem bekannten Leitvermögen k befindet, mit W, so ist:

$$\gamma = k.\ W.$$

Als Normalflüssigkeiten zur Bestimmung der Widerstandscapacität bedient man sich nach dem Vorschlage von F. Kohlrausch am besten einer der folgenden:

a) verdünnte Schwefelsäure (30·4% $H_2\ SO_4$)

spec. Gew. 1·224

$$k = 0{\cdot}00006914 + 0{\cdot}00000113\ (t - 18)$$

b) gesättigte Kochsalzlösung

spec. Gew. = 1·201

$$k = 0{\cdot}00002015 + 0{\cdot}00000045\ (t - 18)$$

c) verdünnte Essigsäure (16·6% $C_2\ H_4\ O_2$)

spec. Gew. 1·022

$$k = 0{\cdot}000000152 + 0{\cdot}0000000027\ (t - 18)$$

Ergibt sich nun der Widerstand w, wenn das Gefäß mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist, so beträgt das Leitvermögen der letzteren:

$$k = \frac{\gamma}{w}$$

Flüssige Leiter und Lösungen. Was die flüssigen Verbindungen anbelangt, so scheinen dieselben alle im Zustande vollkommener Reinheit sehr schlechte Leiter des Stromes zu sein. Bleekrode fand, dass von den Säuren nur die Cyanwasserstoffsäure einigermaßen leitet, während die Verbindungen

$H\,Cl$, $H\,Br$, $H\,J$, $H_2\,S$, $H_3\,As$, $S\,O_2$, $C\,O_2$, $B_2\,O_3$, $As_2\,O_3$, $S\,O_3$

so gut wie gar nicht leiten. Auch das geschmolzene Chromsäureanhydrid leitet nach Hittorf nicht.

Das Wasser leitet um so schlechter, je reiner es ist, und da die Herstellung von absolut reinem Wasser ein bis heute noch ungelöstes Problem ist, so ist man wohl versucht zu glauben, dass ganz reines Wasser die Elektricität überhaupt nicht leiten würde. Für das reinste bisher dar-

gestellte Wasser bestimmten F. Kohlrausch und Heydweiller das Leitvermögen zu:

0·040 ($Hg = 10^{10}$) bei 18° C.

Dagegen ist das Leitvermögen von

schnell destilliertem Wasser	1·23
Wasser mit Glaskühler destilliert	5·4 — 12·8
Regenwasser	9·1 — 17·3
geschmolzenem Schnee	401 — 9·5

Lässt man das reine Wasser in einer Platinschale unter einer Glasglocke stehen, so steigt innerhalb 20 Stunden die Leitfähigkeit von 0·78 auf 3·5 und innerhalb 1060 Stunden auf 30. Aufbewahren in Glasgefäßen erhöht, wie schon Oberbeck nachgewiesen hat, das Leitvermögen des Wassers. So fand z. B. W. Kohlrausch für das Leitvermögen von in Tirol aufgefangenem Regenwasser, nachdem es sich vier Monate in einer wohlverschlossenen Glasflasche befunden hatte:

3·3 ($Hg = 10^{10}$)

Nach einem weiteren viermonatlichen Verweilen in der Glasflasche war das Leitvermögen dieses Wassers auf 5·8 gestiegen. Der Grund dieser Erscheinung ist offenbar in der allmählichen Aufnahme von Glasbestandtheilen zu suchen. Nach Oberbeck genügt der Zusatz selbst minimaler Spuren fremder Substanzen zu dem Wasser, um das Leitvermögen desselben bedeutend zu erhöhen. Setzt man das Leitvermögen des Quecksilbers gleich 10^{11}, so beträgt nach Oberbeck das des destillierten Wassers 853. Es genügt nun der Zusatz von $^1/_{30}$% Kochsalz, um die Leitfähigkeit des Wassers auf 6166 zu erhöhen. Nach Zusatz von $^1/_{30}$% Salmiak fand er für das Leitvermögen 8333.

Reiner, wasserfreier Alkohol leitet ebenfalls sehr schlecht, sein Leitvermögen beträgt nach Kohlrausch:

0·3 ($Hg = 10^{10}$)

Ein Gemenge von Wasser und Alkohol leitet viel besser als die reinen Substanzen. So fand Kohlrausch für das Leitvermögen des käuflichen absoluten Alkoholes 1·8—2·0. Es kann also ein Gemenge schlecht leitender Substanzen ein relativ guter Leiter sein, eine Thatsache, die an den wässrigen Lösungen der Säuren, Basen und Salze, also an und für sich schlecht leitender Substanzen besonders prägnant zu beobachten ist.

So wichtig nun auch gerade diese Verhältnisse für die uns augenblicklich beschäftigenden Fragen sind, muss ich mir es doch versagen, auf die Resultate der älteren Versuche von Hankel, Becquerel, Wiedemann, Saweliew, Beetz u. a. einzugehen. Ich will hier nur die Resultate der ausgedehnten und mit der größten Sorgfalt durchgeführten Untersuchungen anführen, die Kohlrausch theils allein, theils im Vereine mit Grotrian und Nippoldt publiciert hat. Dieselben beziehen sich auf wässrige Lösungen, die auch wir zunächst ausschließlich betrachten wollen.

Die wichtigste, in erster Linie zu beantwortende Frage ist die nach der Abhängigkeit des Leitvermögens von der Concentration der Lösungen.

Nach Kohlrausch lässt sich das Leitvermögen der Lösungen darstellen durch die Formel:

$$K = k\,p - k^1\,p^2$$

in welcher K das Leitvermögen, p die Menge der in der Gewichtseinheit befindlichen Menge der gelösten Substanz, k und k^1 zwei von der chemischen Natur der aufgelösten Substanz abhängige constante Factoren bezeichnen. Die Werte dieser Factoren für einige der wichtigsten chemischen Verbindungen sind in der nachstehenden Tabelle verzeichnet. Die dort gegebenen Leitvermögen beziehen sich auf die Temperatur von 18° und als Einheit liegt ihnen das Leitvermögen des Quecksilbers (10^8) zu Grunde.

Formel	10^6 k	10^5 k^1	Formel	10^6 k	10^5 k^1
$H\,Cl$	887	297	$K_2\,C_2\,O_4$	097	011
$Li\,O\,H$	611	327	$Li_2\,S\,O_4$	093	036
$H\,N\,O_3$	534	101	$Mg\,N_2\,O_6$	092	020
$Na\,H\,O$	445	153	$K\,N\,O_3$	092	013
$H_2\,S\,O_4$	415	048	$K_2\,S\,O_4$	091	010
$H\,Br$	383	050	$Na\,N\,O_3$	090	017
$K\,H\,O$	350	055	$Na_2\,S\,O_4$	089	024
$H\,J$	250	—	$K\,Br$	087	005
$Ba\,H_2\,O_2$	196	066	$Ca\,N_2\,O_6$	087	021
$N\,H_4\,Cl$	177	011	$Ba\,Cl_2$	077	008
$Li_2\,C\,O_3$	175	708	$K\,H\,C\,O_3$	075	010
$H_2\,C_2\,O_4$	167	089	$K\,C_2\,H_3\,O_2$ . . .	071	013
$K\,H\,S\,O_4$	165	021	$N\,H_4\,J$	070	— 030
$K\,C\,N$	156	012	$K\,Cl\,O_3$	069	—
$Li\,Cl$	160	046	$Na\,C_2\,H_3\,O_2$ . . .	067	023
$Mg\,Cl_2$	150	045	$H_3\,P\,O_4$	064	011
$Na\,Cl$	138	025	$K\,J$	063	— 001
$Ca\,Cl_2$	134	027	$Mg\,S\,O_4$	060	021
$K\,Cl$	131	004	$Na\,J$	057	003
$K\,Fl$	131	018	$Li\,J$	057	003
$(N\,H_4)\,N\,O_3$ . . .	116	012	$K\,H_2\,P\,O_4$	052	014
$(N\,H_4)_2\,S\,O_4$ . . .	112	017	$Ag\,N\,O_3$	051	007
$K_2\,C\,O_3$	113	016	$K_2\,Al_2\,(S\,O_4)_4$ . .	047	—
$Na_2\,C\,O_3$	103	037	$Zn\,S\,O_4$	042	012
$Sr\,Cl_2$	098	015	$Cu\,S\,O_4$	041	011

Da p ein echter Bruch ist und k^1 in den meisten Fällen einen kleinen Wert hat, so wird das Leitvermögen ziemlich angenähert der Menge der aufgelösten Substanz proportional sein. Allein diese Proportionalität besteht nur innerhalb gewisser Grenzen; in der Mehrzahl der Fälle steigt das Leitungsvermögen mit zunehmender Concentration bis zu einem gewissen Maximalwerte und nimmt dann wieder ab. Das Bestehen dieses Maximum der Leitfähigkeit haben schon de la Rive und Matteucci wenn auch auf Grund ziemlich unsicherer Beobachtungen behauptet. Mit voller Schärfe wurde es zuerst von Hankel nachgewiesen, und auch die Beobachtungen von Kohlrausch haben zahlreiche Beweise für seine Existenz erbracht.

Nach Kohlrausch zeigt, um einige Beispiele anzuführen, eine Lösung von

HNO_3	die	maximale	Leitfähigkeit	7330	bei	einem	Gehalte	von	29·7 %
NaHO	„	„	„	3276	„	„	„	„	15·2—
$CaCl_2$	„	„	„	1669	„	„	„	„	24 —
$MgCl_2$	„	„	„	1312	„	„	„	„	19·4—
$ZnSO_4$	„	„	„	452	„	„	„	„	23·7—

Die Schwefelsäure zeigt sonderbarerweise zwei Maxima, zwischen denen ein Minimum liegt. Es ist nach F. Kohlrausch:

I Maximum	6914	bei	30·4 %	H_2SO_4
Minimum	913	„	84·3 %	„ „
II Maximum	1013	„	92·1 %	„ „

W. Kohlrausch, der dieses Resultat vollinhaltlich bestätigte, wies gleichzeitig auf die große Empfindlichkeit des minimalen Leitvermögens hin. Die Zusammensetzung der Lösung von minimalem Leitvermögen entspricht sehr angenähert dem Hydrate $H_2SO_4 + H_2O$ (84·48 % H_2SO_4). Es genügt der Zusatz von 0·17 % Wasser oder 0·25 % Schwefelsäure, um das Leitvermögen um ein Bedeutendes zu steigern.

Bei steigender Temperatur nimmt das Leitvermögen in einer mit der Concentration veränderlichen Weise zu. Man kann im allgemeinen sagen, dass das Leitungsvermögen um so langsamer wächst, je größer es ist, so dass also die Unterschiede zwischen den Lösungen von verschiedenem Leitvermögen sich mit steigender Temperatur ausgleichen. Setzt man:

$$k_t = k_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

so haben nach Kohlrausch die beiden Constanten α und β für einige Salzlösungen folgende Werte:

Procente	$10^4\ \alpha$	$10^6\ \beta$	Procente	$10^4\ \alpha$	$10^6\ \beta$	Procente	$10^4\ \alpha$	$10^6\ \beta$
	$NaCl$			$CaCl_2$		HNO_3		
5	292	110	5	292	93	6·2	218	— 37
10	290	102	10	274	94	12·4	204	— 25
15	279	110	20	260	94	24·8	184	— 3
20	290	108	25	275	82	31	190	— 8
24	311	111	30	273	138	37·2	198	— 1
25·9	307	142	35	309	164	49·6	212	+ 20
	KCl			$MgCl_2$		62·0	232	+ 27
5	271	78	5	297	123	$(NH_4)NO_3$		
10	249	68	10	300	106	49·4	233	24
15	233	58	30	367	305	BaN_2O_6		
20	220	42		$BaCl_2$		4·18	317	121
21	217	39	5	291	97	$NaSO_4$		
	$LiCl$		10	279	84	5·11	361	93
5	308	110	15	264	87	15·37	460	80
10	288	118	24	249	82	$NaHO$		
30	254	216		$SrCl_2$		2·61	295	16
40	345	336	5	293	98	42·7	866	4511
	NH_4Cl		10	273	104	$KHSO_4$		
5	266	74				5	181	149
10	242	68						
15	221	53						
20	218	19						

Auffallend groß ist der Einfluss der Temperatur auf das Leitvermögen des reinsten bisher dargestellten Wassers. Nach den Messungen von Kohlrausch und Heydweiller ist der Temperaturcoefficient des Leitvermögens um so größer, je reiner das Wasser ist, und zwar lassen sich die an den reinsten Destillaten gemachten Beobachtungen am besten darstellen durch die empirische Formel:

$$\frac{dK}{dt} = 10^{-10}\ 0·0014 + 0·021\ K$$

Das additive Glied 0·021 K halten sie für den Temperaturcoefficienten der auch ihrem reinsten Wasser noch anhaftenden Verunreinigungen. Es darf übrigens nicht verschwiegen werden, dass das Leitvermögen des Wassers weder bei der Temperatur der maximalen Dichte, noch beim Abkühlen unter den Gefrierpunkt irgend etwas Abnormes erkennen lässt.

Es muss noch auf die merkwürdige Thatsache hingewiesen werden, dass sich das erste Maximum des Leitvermögens der Schwefelsäure mit

der Temperatur verschiebt: je höher die Temperatur ist, bei einem um so höheren Procentgehalte an H_2SO_4 tritt das Maximum ein. Bezeichnen wir die Temperatur mit t, den dem maximalen Leitvermögen entsprechenden Procentsatz an Schwefelsäure mit P, so ist nach Kohlrausch für:

t =	P =
0	30·2
10	30·9
20	31·7
30	32·5
40	33·5
50	34·1
60	34·5
70	35·4

Andere äußere Einflüsse, wie Belichtung oder Beschattung, haben, falls alle Temperaturänderungen sorgfältig vermieden werden, keinen Einfluss auf das Leitvermögen.

Moleculares Leitvermögen. Um die etwaigen Beziehungen zwischen dem Leitvermögen gelöster Substanzen und ihrer chemischen Zusammensetzung aufzufinden, ist es rationeller, die Concentration der Lösungen nicht durch die Procente, sondern durch die Anzahl der in der Volumeinheit der Lösung vorhandenen Moleculargewichte auszudrücken. Unter diesen Umständen ergibt sich das Leitvermögen zu:

$$L = \lambda m - \lambda m^2$$

Bei vorgeschrittener Verdünnung, wo Proportionalität zwischen dem Leitvermögen und der Menge der gelösten Substanz besteht, wird:

$$L = \lambda m$$

so dass λ das einer Molekel entsprechende Leitvermögen, als das moleculare Leitvermögen der gelösten Substanz angibt. Dasselbe beträgt nach den Messungen von Kohlrausch und Lenz ($Hg = 10^8$)

	Cl	Br	J	NO_3	$C_2H_3O_2$	$\frac{SO_4}{2}$	$\frac{CO_3}{2}$	OH
K . .	975	1036	1030	922	697	788	783	1977
NH_4	954	1029	1016	934	—	765	—	—
Na .	815	813	845	758	546	634	555	1782
Ag .	—	—	—	845	—	—	—	—
H . .	3232	3107	3280	3344	—	2064	—	—
½ Ba .	794	882	881	692	—	—	—	1661
½ Sr .	774	—	—	—	—	—	—	—
½ Ca .	750	729	734	713	—	—	—	—
½ Mg .	719	—	—	685	—	369	—	—
½ Zn .	681	692	705	—	—	336	—	—
½ Cu .	—	—	—	720	—	326	—	—

Ein wichtiges Resultat dieser Untersuchungen war, dass die molecularen Leitfähigkeiten der gelösten Verbindungen mit zunehmender Ver-

dünnung bis zu einem Maximalwert steigen, der bei weiterer Verdünnung keine wesentliche Veränderung mehr erleidet. So fand Ostwald, um ein Beispiel anzuführen, für Salzsäure bei 25°:

v	λ
32	367·3
64	374·8
128	382·8
256	389·6
512	396·3
1024	401·3

v gibt die Anzahl der Liter, in denen ein Grammmoleculargewicht der betreffenden Substanz gelöst war.

Diese Maximalwerte betragen nach den Bestimmungen von Kohlrausch bei 18° C. (Hg = 10^7):

$^1/_2$ K_2SO_4	128,	$^1/_2$ BaN_2O_6	112,	$NaCl$	103,
KJ	122,	$^1/_2$ $CuSO_4$	110,	$NaNo_3$	98,
KCl	122,	$AgNo_3$	109,	$^1/_2$ Li_2SO_4	97,
NH_4Cl	121,	$^1/_2$ $MgSO_4$	108,	$LiCl$	96,
KNO_3	121,	$^1/_2$ $ZnSO_4$	108,	$KC_2H_3O_2$	94.
$^1/_2$ $BaCl_2$	115,	$^1/_2$ Na_2SO_4	106,		
$KClO_3$	115,	$^1/_2$ $ZnCl_2$	104,		

Für einige Säuren und Basen fand derselbe Forscher die folgenden Grenzwerte:

$^1/_2$ H_2SO_4	370	KHO	220
HCl	350	$NaHO$	200
HNO_3	350		
$^1/_3$ H_3PO_4	110		

Es ist auffallend, dass diese Grenzwerte für jede Gruppe von Verbindungen, wenn auch keineswegs gleich groß, wie Bouty und Arrhenius meinten, so doch jedenfalls von der gleichen Größenordnung sind.

Dieses Resultat hat Ostwald im weitesten Umfange für die Säuren und Salze bestätigt. Er fand folgende moleculare Leitvermögen für extreme Verdünnung bei 25° C.:

HCl	401·3,	$NaCl$	119·5,	$LiCl$	110·1,	KCl	142·3
HBr	403·0,	$NaBr$	120·9,	LiJ	110·3,	KBr	143·4
HJ	400·7,	NaJ	120·1,	$LiNO_3$	105·1,	KJ	143·1
HNO_3	390·8,	$NaNO_3$	113·7,	$LiClO_3$	97·0,	KNO_3	135·9
$HClO_3$	384·8,	$NaClO_3$	106·6,	$LiClO_4$	107·4,	$KClO_3$	130·2
$HClO_4$	368·1,	$NaClO_4$	116·1,			$KClO_4$	139·8
$(CH_3)HSO_4$	368·1,	$(CH_3)NaSO_4$	91·4,				
		$(C_2H_5)NaSO_4$	87·5,				
		$(C_3H_7)NaSO_4$	83·1,				
		$(C_4H_9)NaSO_4$	79·1,				

Es ergibt sich aus diesen Versuchen das weitere bedeutsame Resultat, dass die molecularen Leitvermögen additiv in Bezug auf die Bestandtheile der Salze sind. So finden wir aus den Daten von Ostwald:

$HCl - NaCl = 281 \cdot 8$;	$KCl - NaCl = 22 \cdot 8$	$KCl - LiCl = 32 \cdot 2$
$HBr - NaBr = 282 \cdot 1$;	$KBr - NaBr = 22 \cdot 5$	
$HJ - NaJ = 280 \cdot 6$;	$KJ - NaJ = 23 \cdot 0$	$KJ - LiJ = 32 \cdot 8$
etc.	etc.	etc.

Ostwald erwies übrigens, dass diese Beziehung auch für die Salze schwächerer Säuren besteht. So fand er, um nur ein Beispiel anzuführen:

$$KCHO_2 - NaCHO_2 = 21 \cdot 2$$
$$KCHO_2 - LiCHO_2 = 31 \cdot 0$$

also wesentlich dieselben Differenzen, die sich oben für die Salze der stärkeren Säuren ergeben hatten. Dasselbe ergab sich für die Salze der Essigsäure, Buttersäure und anderer organischer Säuren, die in den Kreis der Untersuchung gezogen wurden.

Kohlrausch hat den aus diesem Befunde sich ergebenden Gedanken, dass den einzelnen Theilmolekeln der gelösten Salze eine ihnen eigenthümliche Leitfähigkeit zukomme, weiter verfolgt. Er brachte die Leitfähigkeit mit der Geschwindigkeit der Theilmolekeln in Beziehung, wodurch überraschende Einblicke in die Vorgänge bei der Leitung des Stromes in einer Lösung gewonnen wurden.

Es ist schon wiederholt darauf hingewiesen worden, dass in den Leitern zweiter Ordnung der Transport der Elektricität an den gleichzeitigen Transport der beiden zu den entgegengesetzten Polen wandernden Theilmolekeln gebunden ist. Je schneller diese Theilmolekeln also wandern, eine um so größere Elektricitätsmenge wird mit ihnen während der Zeiteinheit den Querschnitt des Leiters durchfließen, desto größer wird also die Stromintensität sein. Denken wir uns nun einen Hohlwürfel von der Kantenlänge 1, also auch dem Volum 1. In diesem Würfel befinde sich eine Lösung, die genau eine Grammmolekel der gelösten Substanz enthält, so wird das Leitvermögen der betrachteten Flüssigkeitsschicht gleich dem molecularen Leitvermögen der gelösten Substanz, also gleich λ sein. Es wirke nun an den beiden entgegengesetzten Flächen dieses Würfels die elektromotorische Kraft 1, so wird nach dem Ohm'schen Gesetze die Intensität des Stromes ebenfalls gleich λ sein. Bezeichnen wir die Geschwindigkeit des Kation mit U, die des Anion mit V, die mit jedem Ion transportierte Elektricitätsmenge mit ε, so wird:

$$J = \lambda = \varepsilon\,(U + V) = u + v$$

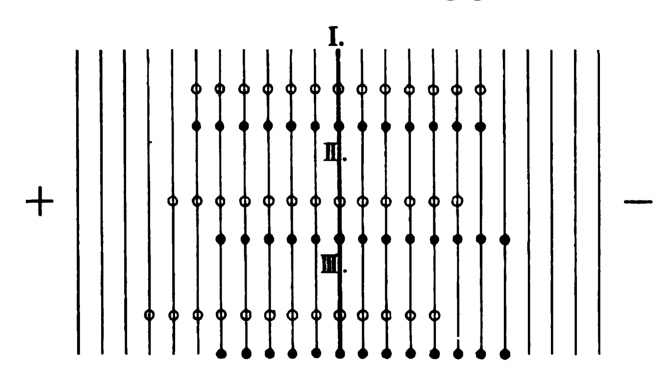
wenn wir $\varepsilon U = u$ und $\varepsilon V = v$ setzen. Das moleculare Leitvermögen der gelösten Verbindung ist demnach gleich der Summe der Leitfähigkeiten seiner Ionen, und zwar müssen die letzteren der Geschwindigkeit der Ionen proportional sein. Es kommt also alles darauf an, die Geschwindigkeit der Ionen zu messen.

Wanderung der Ionen und deren Geschwindigkeit. Wäre die Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Ionen eines Elektrolyten gleich groß, so liegt es auf der Hand, dass während der Elektrolyse bei Ausschluss der Polarisation, also z. B. zwischen Elektroden, die aus dem in dem gelösten Salze enthaltenen Metalle bestehen, die gesammte Lösung dieselbe Concentration behalten müsste. Das ist nun aber im allgemeinen nicht der Fall, vielmehr beobachtet man, dass die Lösung an der Anode concentrierter, an der Kathode hingegen verdünnter wird. Hittorf erklärte diese Concentrationsänderungen ganz folgerichtig durch die verschiedene Geschwindigkeit der Ionen. Legt z. B. ein Ion $\frac{1}{n}$ des Weges in derselben Zeit zurück, in welcher das andere den Weg

$$1 - \frac{1}{n} = \frac{n-1}{n}$$

durchwandert, so werden sich auf der einen Seite $\frac{1}{n}$ Äquivalente mehr, auf der anderen $\frac{n-1}{n}$ Äquivalente weniger befinden als vor dem Beginne der Elektrolyse.

Man kann sich von der Richtigkeit dieser Schlüsse leicht durch die Betrachtung des untenstehenden Schemas überzeugen. In demselben mögen die Abstände der Linien von einander Molecularabstände bezeichnen. Solange der Strom noch nicht eingewirkt hat, werden die Ionen die unter I verzeichnete Lage haben. Wandern die schwarzen Ionen ebenso schnell zu dem negativen Pole wie die weißen zu dem positiven, so werden sich an beiden Polplatten zwei Äquivalente der Ionen abscheiden und auf jeder Seite der Scheidewand befinden sich gleich viele Molekeln des unzersetzten Salzes. Bewegen sich dagegen die weißen Ionen mit der doppelten Geschwindigkeit wie die schwarzen, so werden sich nach der Einwirkung des Stromes je drei freie Ionen auf jeder Seite der Scheidewand befinden, von dem unzersetzten Salze dagegen links 5, rechts aber nur 4 Molekeln. Es haben sich mithin die schwarzen Ionen in Summe rechts von der Scheidewand um 1 vermehrt, die weißen dagegen links um 2, d. h. die



Überschüsse verhalten sich wie die in gleicher Zeit zurückgelegten Wegstrecken, also wie die Geschwindigkeit der Ionen.

Dass die Möglichkeit einer verschieden schnellen Wanderung der Ionen vorhanden ist, kann von vornherein nicht in Abrede gestellt werden; es ist aber lediglich Sache der Experimentalerfahrung, festzustellen, für welche Salze eine gleiche, für welche eine verschiedene Geschwindigkeit der Ionen anzunehmen ist. Der Weg, der zur Entscheidung dieser Frage führt, ist ein äußerst einfacher: eine genaue analytische Untersuchung der Flüssigkeiten an den Elektroden vor und nach der Elektrolyse. Allein so einfach das Princip der Methode ist, so schwierig ist ihre Ausführung, da mancherlei störende Umstände das Resultat der Versuche vollständig illusorisch machen können. Es treten infolge der Concentrationsunterschiede der Flüssigkeiten an den Elektroden Diffusionserscheinungen ein, so dass ohne gehörige Berücksichtigung dieser Fehlerquelle die Resultate der Analyse nicht die unter dem Einflusse des Stromes stattfindende Wanderung der Ionen, sondern die Resultante mehrerer in ihren Einzelwirkungen nicht mit voller Schärfe auseinander zu haltender Componenten darstellen. Will man diese Fehlerquelle ausschließen, so muss man dafür Sorge tragen, dass die zwischen den Elektroden liegenden und mit ihnen nicht in Berührung kommenden Schichten des Elektrolyten während der ganzen Dauer der Versuche keine Veränderung ihrer Concentration erleiden. Dann, aber auch nur dann kann die Analyse der an den Elektroden befindlichen Flüssigkeiten ein Maß für die Geschwindigkeit geben, mit welcher die Ionen während der Elektrolyse wandern.

Die ausgedehntesten und sorgfältigsten Versuche über die Wanderung der Ionen hat Hittorf ausgeführt. Er bediente sich verschieden construierter Zersetzungszellen, deren Besprechung uns hier zu weit führen würde, welche ihm die volle Garantie dafür boten, dass zwischen den zu analysierenden Flüssigkeiten sich stets eine ihrer Concentration nach unveränderte Schicht befunden hatte.

Wir werden, da die Angaben von Hittorf unstreitig das größte Zutrauen verdienen, bei unseren späteren Betrachtungen dieselben ausschließlich benützen, und auf die Angaben anderer Forscher nur insofern eingehen, als sie die Versuche von Hittorf bestätigen oder ergänzen. Vorher wollen wir aber, um die Bedeutung der von uns zu benützenden Daten vollständig klarzustellen, einen Versuch von Hittorf als Typus etwas genauer besprechen.

Ich wähle als Beispiel einen Versuch über die Überführung des Kupfers zur Kathode. Eine neutrale Kupfersulfatlösung, welche auf einen Gewichtstheil des krystallisierten Salzes ($Cu\,SO_4 + 5\,H_2O$) 5·75 Gewichtstheile Wasser enthielt, wurde während vier Stunden der Einwirkung eines kleinen Grove'schen Elementes ausgesetzt. Gleichzeitig mit der Zersetzungszelle wurde in den Stromkreis ein Poggendorff'sches Silber-

voltameter eingeschaltet, um ein Maß für die Intensität des angewendeten Stromes und eine Controle für die Genauigkeit des Versuches zu gewinnen. Die Temperatur betrug 4°.7 C. Der Strom hatte in dem Silbervoltameter während der Dauer des Versuches 1·008 Gramm Silber ausgeschieden. Die nach dem oben besprochenen **Faraday**'schen Gesetze berechnete Menge für das ausgeschiedene Kupfer würde betragen:

$$1{\cdot}008\ \frac{31{\cdot}75}{108} = 0{\cdot}2963 \text{ Gramm,}$$

während die directe Wägung des ausgeschiedenen Kupfers 0·2975 gr ergeben hatte. **Hittorf** fand nun, dass die Lösung an der Kathode nach der Elektrolyse 2·5897 gr Kupferoxyd enthielt, während die Menge des in einem gleichen Volum der ursprünglichen Lösung enthaltenen Kupferoxydes 2·8543 gr betrug. Die Lösung hatte mithin 0·2646 gr Kupferoxyd oder 0·2113 gr Kupfer verloren. Hätten sich die beiden Ionen des Kupfersulfates mit gleicher Geschwindigkeit bewegt, befänden sich also auf beiden Seiten eines beliebigen, der Elektrodenfläche parallelen Querschnittes des Elektrolyten gleich viele Ionen, so hätte der Kupferverlust der an der Kathode befindlichen Lösung 0·2963 gr betragen müssen. Die Differenz dieser beiden Werte, 0·085 gr, gibt uns die infolge der verschiedenen Geschwindigkeit der Ionen an der Kathode zurückgebliebene Kupfermenge. **Hittorf** rechnete diese Mengen, um sie in einem einheitlichen Maße auszudrücken, auf Bruchtheile des Äquivalentes um; wir erhalten demnach:

$$\frac{0{\cdot}085}{0{\cdot}2963} = 0{\cdot}286$$

für die am negativen Pole zurückgebliebene Kupfermenge. Daraus bestimmt sich dann die zum positiven Pole gewanderte Menge des Anion (SO_4) zu:

$$1 - 0{\cdot}286 = 0{\cdot}714$$

Es fragt sich nun zunächst, welchen Einfluss die äußeren Umstände auf die Wanderung der Ionen ausüben.

Die Stromintensität ist ohne jeden Einfluss auf die Wanderungsgeschwindigkeit. **Hittorf** setzte die oben erwähnte Lösung von Kupfersulfat der Einwirkung verschieden starker Ströme aus, deren Intensität durch die während einer Minute in dem Silbervoltameter ausgeschiedene Silbermenge gemessen wurde. Er fand:

Ausgeschiedene Silbermenge	Übergeführte Kupfermenge
0·00958	0·289
0·0042	0·286
0·00113	0·291

Was ferner den Einfluss der Concentration anbelangt, in welcher die betreffenden Lösungen angewendet werden, so können wir die Elektrolyten in drei Gruppen theilen.

Der ersten Gruppe gehören die Elektrolyte an, deren Ionen in concentrierten und verdünnten Lösungen mit gleicher Geschwindigkeit wandern.

Hieher gehören die Salze der Alkalien. So fand Hittorf für die Überführung von Chlor in verschieden concentrierten Lösungen von Kaliumchlorid:

Gewichtstheile Wasser auf 1 Gewichtstheil Salz	Menge des übergeführten Chlor
4·845	0·516
6·610	0·516
18·410	0·514
39·430	0·515
253·70	0·515
449·100	0·503

Dasselbe beobachtete er bei der Elektrolyse der Chloride des Natrium sowie des Ammonium.

Der zweiten Gruppe würden diejenigen Salze angehören, deren Ionen mit wachsender Verdünnung eine größere Geschwindigkeit haben. Elektrolysiert man z. B. verschieden concentrierte Lösungen von Kupfersulfat, so findet man die zur Kathode geführte Kupfermenge um so größer, je verdünnter die Lösung war:

Gewichtstheile Wasser auf 1 Gewichtstheil $CuSO_4 + 5H_2O$	Übergeführte Kupfermenge	
3·69	0·276	
5·75	0·286	
11·19	0·325	
24·99	0·356	Mittel 0·356
48·75	0·349	
94·5	0·362	

Genau das entgegengesetzte Verhalten zeigt das Silbernitrat: die übergeführte Silbermenge nimmt mit steigender Verdünnung der elektrolysierten Lösung ab. Hittorf fand:

Gewichtstheile Wasser auf 1 Gewichtstheil $AgNO_3$	Übergeführte Silbermenge	
2·48	0·532	
5·18	0·505	
10·38	0·490	
23·63	0·473	Mittel 0·474
49·44	0·474	
104·6	0·474	
247·3	0·476	

Diese Versuche erweisen außer der Abhängigkeit der Ionengeschwindigkeit von der Concentration der jeweiligen Lösung die wichtige Thatsache, dass von einer gewissen Grenze abwärts diese Geschwindigkeit einen von der Concentration unabhängigen Wert erhält. Es trifft diese Regel für alle Elektrolyten zu.

Ebenso wie die Menge kann auch die chemische Zusammensetzung des Lösungsmittels von Einfluss auf die Wanderung der Ionen sein. Hittorf fand z. B. in einer Auflösung von Silbernitrat in absolutem Alkohol, welche auf einen Gewichtstheil Salz 30·86 Gewichtstheile des Lösungsmittels enthielt, für die übergeführte Silbermenge im Mittel von zwei Versuchen 0·427, also einen etwas kleineren Wert wie für eine gleich concentrierte wässrige Lösung.

Die Temperatur scheint ohne besonderen Einfluss zu sein. Die oben angeführte Kupfersulfatlösung (5·75 Gewichtstheile H_2O auf 1 Gewichtstheil $CuSO_4 + 5\,H_2O$) gab für die übergeführte Kupfermenge bei

4°.7 C	0·286
18°.21 C	0·287

Ebenso fand Nernst für eine Lösung von Silbernitrat:

Temperatur	u_{NO_3}
0° C	0·538
26° C	0·524

Auch bei Versuchen innerhalb weiterer Temperaturintervalle fand W. Bein die Überführungszahlen nur wenig verschieden:

Gelöstes Salz	Temperatur	
$NaCl$	20° C	$u_{Cl} = 0·608$
	95° C	$= 0·551$
$CaCl_2$	20° C	$u_{Cl} = 0·602$
	95° C	$= 0·549$
$CuSO_4$	15° C	$u_{Cu} = 0·362$
	75° C	$= 0·378$
$AgNO_3$	10° C	$u_{Ag} = 0·470$
	90° C	$= 0·490$

Die Vorgänge an den Elektroden sind für die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ganz ohne Belang. So fand W. Bein bei der Elektrolyse von Kupfersulfat zwischen Platinelektroden, die also stark polarisiert waren:

$$u_{Cu} = 0·363$$

Elektrolysierte er dieselbe Lösung zwischen Kupferelektroden, d. h. bei Ausschluss jeder Polarisation, so ergab sich

$$u_{Cu} = 0·348$$

also derselbe Wert.

Die Resultate von Hittorf und Kuschel sind nun:

Formel	Übergeführte Metallmenge	Formel	Übergeführte Metallmenge
KCl	0·485	$LiCl$	0·313
KBr	0·483	LiJ	0·308
KJ	0·494	Li_2SO_4	0·405
K_2SO_4	0·500		

Formel	Übergeführte Metallmenge	Formel	Übergeführte Metallmenge
$K\,NO_3$	0·550	$Ba\,Cl_2$	0·386
$K\,C_2\,H_3\,O_2$	0·665	$Ba\,(NO_3)_2$	0·398
$NH_4\,Cl$	0·485	$Sr\,Cl_2$	0·349
$Na\,Cl$	0·356	$Ca\,Cl_2$	0·321
$Na\,J$	0·374	$Ca\,(NO_3)_2$	0·387
$Na_2\,SO_4$	0·363		
$Na\,NO_3$	0·393	$Mg\,Cl_2$	0·323
$Na\,C_2\,H_3\,O_2$	0·574	$Mg\,SO_4$	0·344
$H\,Cl$	0·787		
$H\,Br$	0·822		
$H\,J$	0·742		
$H_2\,SO_4$	0·791		

Die angeführten Zahlen sind die von der Concentration der Lösungen unabhängigen Grenzwerte.

Ein besonders auffallendes Verhalten zeigen die concentrierteren Lösungen der Cadmiumsalze, namentlich des Jodides. Bezeichnen wir mit S die Menge des Wassers, in welchem 1 Gewichtstheil des Salzes aufgelöst ist, mit n die Überführungszahl des Anion, so beträgt für eine Auflösung von Cadmiumjodid nach Hittorf:

S	n
1·8313	1·258
3·04	1·192
4·277	1·14
18·12	0·931
69·60	0·642
166·74	0·613

Es erscheint demnach bei der Elektrolyse der concentrierteren Lösungen dieses Salzes an der Anode mehr Jod, als der an der Kathode abgeschiedenen Metallmenge äquivalent ist. Hittorf erklärt dieses ganz abnorme Verhalten durch die Existenz von Molecularcomplexen innerhalb der Lösung, die sich erst bei vorschreitender Verdünnung in die normalen, der Formel entsprechenden Molekeln spalten. Nehmen wir z. B. an, es befänden sich in der Lösung Molekeln von der Zusammensetzung $Cd_3\,J_6$, so werden sich dieselben nach dem Schema:

$$Cd + Cd_2\,J_6$$

spalten, wodurch der Überschuss von Jod an der Anode erklärt wäre. Mit dieser Auffassung im Einklange stehen die normalen Überführungszahlen des Jodes in verdünnteren Lösungen. Wir werden alsbald sehen, dass auch das Leitvermögen der Cadmiumsalze gewichtige Stützen für die Hypothese von Hittorf liefert.

Den Versuchen über die Wanderung der Ionen verdanken wir die wichtigsten Aufschlüsse über die Art der elektrolytischen Zersetzung einer Reihe von Salzen, sowie über die Zusammensetzung einiger Lösungen.

Was den letzteren Punkt anbelangt, so wollen wir denselben durch ein den Hittorf'schen Untersuchungen entnommenes Beispiel erläutern.

Es war lange streitig, ob das Zinntetrachlorid in Lösungen existiere, oder ob es sich durch die Einwirkung des Lösungswassers alsbald in Zinnsäure und Salzsäure umsetze. Hittorf wies nach, dass bei der Elektrolyse einer sogenannten Zinnchloridlösung das Zinn nicht zur Kathode wandert, sondern ruht. Daraus zog er den Schluss, dass die Lösung aus Zinnsäure und Salzsäure bestehe, und zwar war dieser Schluss um so berechtigter, als sich für die Wanderungsgeschwindigkeit des Chlor derselbe Wert wie in verdünnter Salzsäure ergab. Es wird mithin nur die Salzsäure elektrolytisch zersetzt, so dass die Zinnabscheidung an der Kathode auf die Reduction der Zinnsäure durch den nascierenden Wasserstoff zurückzuführen ist. Zu demselben Resultate ist bekanntlich J. Thomsen durch thermochemische Versuche geführt worden, da er fand, dass bei der Zersetzung des gelösten Zinnchlorides durch Alkali genau dieselbe Wärmemenge entwickelt wird, wie bei der Neutralisation der entsprechenden Salzsäuremenge.

Besonders wertvoll sind die Beobachtungen über die Wanderung der Ionen für die Entscheidung der Frage, ob in einer fraglichen Lösung ein Gemenge von zwei Salzen oder ein echtes Doppelsalz enthalten sei. Hittorf wies nach, dass bei der Elektrolyse des Kaliumferrocyanüres, des Kaliumsilbercyanides, des Natriumplatinchlorides, sowie einiger Quecksilberdoppelsalze nur die Alkalimetalle zur Kathode wandern, während die Schwermetalle zu der Anode transportiert werden. Es folgt daraus, dass die Salze in die Ionen:

$$K_4 - Fe\ Cy_6;\ K - Ag\ Cy_2;\ Na_2 - Pt\ Cl_6;\ K_2 - Hg\ Cl_4$$

zerfallen, dass man es also mit den Alkalisalzen complexer Metallsäuren zu thun habe.

Das Gesetz von Kohlrausch. Wir kehren nunmehr zu der bereits früher angedeuteten Beziehung zwischen dem molecularen Leitvermögen einer gelösten Verbindung und der Wanderungsgeschwindigkeit ihrer Ionen zurück.

Bezeichnen wir den von dem Anion zurückgelegten Weg mit „n", demnach die von dem Kation in derselben Zeit zurückgelegte Strecke mit $1-n$, bezeichnen wir ferner die Beweglichkeit des Kation mit u, die des Anion mit v, so muss:

$$\frac{u}{v} = \frac{1-n}{n}$$

sein. Da ferner nach unseren obigen Auseinandersetzungen:

$$\lambda = u + v$$

sein muss, wenn λ das moleculare Leitvermögen der gelösten Verbindung bezeichnet, so erhalten wir:

$$v = n\lambda;\ u = (1-n)\ \lambda$$

Unter diesen Voraussetzungen hat Kohlrausch aus den von Hittorf, Kuschel, G. Wiedemann u. a. ermittelten Wanderungsgeschwindigkeiten, sowie aus dem molecularen Leitvermögen der betreffenden Verbindungen die Beweglichkeiten der Ionen berechnet. So fand er für die Alkalimetalle aus ihren Verbindungen mit einwertigen Anionen:

	Chlorid	Jodid	Nitrat	Acetat	Mittel
$u \times 10^7$ für K . . .	48	51	46	47	48
für Na . . .	31	34	29	31	31·2
für Li . . .	21	22·8	—	—	21·9

und ebenso für:

	Kalisalze	Natronsalze	Lithionsalze
$v \times 10^7$ Cl	50	51	49
J	52	51	53
NO_3 . . .	45	46	—
$C_2H_3O_2$ . .	23	23	—

Die für die Beweglichkeit eines Ion aus dem Leitvermögen verschiedener Verbindungen abgeleiteten Werte weichen also nur wenig von einander ab.

Mit voller Strenge trifft das Gesetz allerdings erst für sehr verdünnte Lösungen zu.

Eine kritische Bearbeitung des gesammten vorliegenden Beobachtungsmateriales durch Kohlrausch hat ergeben, dass sich in concentrierteren Lösungen das Leitvermögen nicht mehr als streng additiv erweist. So ergibt sich für Lösungen, die die unter m verzeichnete Äquivalentanzahl im Liter enthalten:

	K Cl				Na Cl				Li Cl			
m	λ	n	Ka	Cl	λ	n	Na	Cl	λ	n	Li	Cl
0·0001	1213	0·510	594	619	1025	0·604	406	619	942	0·657	323	619
0·001	1193	0·510	585	608	962	0·608	377	585	874	0·669	289	585
0·1	1047	0·511	512	535	865	0·622	327	538	775	0·695	236	539
1	918	0·514	446	472	695	0·637	252	443	591	0·739	154	437
3	828	0·514	402	426	528	0·645	187	341	421	0·750	105	316

Also in einer normalen und noch mehr in einer dreifach normalen Lösung der drei Alkalichloride sind die Abweichungen zwischen den drei Werten für die Beweglichkeit des Chlor schon so bedeutende, dass das Gesetz nicht mehr als giltig betrachtet werden kann.

Ebenso ergibt sich die Differenz

$$u_K - u_{Na} \text{ und } u_K - u_{Li}$$

in sehr verdünnten Lösungen vollkommen constant, jedoch von m = 0·5 aufwärts machen sich auch hier wieder sehr bedeutende Abweichungen geltend.

Die Grenze der Verdünnung, von der ab das Gesetz zu vollem Recht besteht, ist für die verschiedenen Salze verschieden.

Berechnet man z. B. die Beweglichkeiten der Ionen NO_3 und ClO_3, indem man von den Alkalisalzen ausgeht und die aus dem Leitvermögen der Chloride für die Beweglichkeit der Kationen abgeleiteten Werte benützt, so ergibt sich:

	KNO_3		$NaNO_3$		$KClO_3$	
m	λ	v_{NO_3}	λ	v_{NO_3}	λ	v_{ClO_3}
0·0001	1167	573	970	564	1127	533
0·001	1150	565	952	552	1101	516
0·01	1104	542	907	530	1053	491
0·1	977	465	817	490	927	415

Kohlrausch setzt im Mittel seiner sämmtlichen Bestimmungen für unendlich verdünnte Lösungen der Salze einbasischer Säuren bei 18°:

	K	NH_4	Na	Li	Ag	H	½ Ba	½ Mg	½ Zn
u	60	60	41	33	52	290	30	26	24

	Cl	J	NO_3	ClO_3	$C_2H_3O_2$	ClO_4	OH
v	63	63	58	52	33	54	165

mit deren Hilfe sich sowohl die Leitvermögen der Salze als die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen mit großer Annäherung berechnen lassen.

Es hat das Gesetz von Kohlrausch, abgesehen von seiner eminenten theoretischen Wichtigkeit, auch großen praktischen Wert, insofern mit seiner Hilfe die für eine Reihe theoretischer Schlüsse wichtige maximale Leitfähigkeit rechnerisch mit großer Annäherung bestimmt werden kann in allen Fällen, wo deren experimenteller Ermittlung unüberwindliche Hindernisse entgegenstehen. Das Leitvermögen der gelösten organischen Säuren z. B. steigt bis zu den höchsten, praktisch noch verwertbaren Verdünnungen, so dass die maximale Leitfähigkeit derselben auf einem Umwege ermittelt werden muss. Hier leistet, wie Ostwald gezeigt hat, das Gesetz von Kohlrausch die vortrefflichsten Dienste. Für die Natronsalze der organischen Säuren bereitet die Bestimmung des maximalen Leitvermögens nicht die geringsten Schwierigkeiten. Nun muss aber dieselbe nach dem Gesetze von Kohlrausch gleich sein der Summe:

$$\lambda_1 = u_{Na} + m$$

wenn „m" die Beweglichkeit des jeweiligen Anion bezeichnet. Die Leitfähigkeit der Säure muss nach demselben Gesetze gegeben sein durch die Summe

$$\lambda_2 = u_H + m$$

oder $$\lambda_2 = u_H + \lambda_1 - u_{Na} = \lambda_1 + 276$$

wenn wir mit Ostwald für 25° C.

$$u_{Na} = 44{\cdot}5,\ u_H = 320{\cdot}5$$

setzen. Es haben ferner die Natronsalze der verschiedensten Säuren dieselbe Verdünnungsconstante, so dass man das λ_1 aus der Leitfähigkeit bei

einer beliebigen Verdünnung durch Hinzufügen einer additiven Constante erhalten kann. Als Etalon kann man dabei das Chlornatrium verwenden. Ostwald fand für dasselbe:

v	λ	d	a
32	107·6	12·3	288·3
64	109·9	10·0	286·0
128	112·0	7·9	283·9
256	113·9	6·0	282·0
512	115·8	4·1	280·1
1024	117·5	2·4	278·4
∞	119·9	0	276·0

Hat man also die moleculare Leitfähigkeit λ eines Natronsalzes bei der Verdünnung v (Anzahl der Liter, die ein Grammmoleculargewicht enthalten) bestimmt, so braucht man nur die Constante d zu addieren, um die maximale Leitfähigkeit des Natronsalzes, die Constante a, um das maximale Leitvermögen der freien Säure zu erhalten.

Abhängigkeit der Beweglichkeit der Ionen von ihrer chemischen Zusammensetzung. Ostwald hat nach dem soeben erörterten Verfahren die auf unendliche Verdünnung bezügliche Beweglichkeit zahlreicher Säureanionen berechnet.

Von allgemeineren Ergebnissen ist zunächst hervorzuheben, dass isomere Ionen gleich schnell wandern. So betrug die Geschwindigkeit der Anionen von:

Buttersäure	35·4
Isobuttersäure	35·6
α-Krotonsäure	36·7
β-Krotonsäure	36·9
Angelikasäure	34·1
Tiglinsäure	34·3
Anissäure	33·3
Mandelsäure	33·0
Phenylglycolsäure . . .	32·7

Mit zunehmender Anzahl der in dem Ion enthaltenen Atome nimmt die Geschwindigkeit ab:

Ameisensäure	55·9
Essigsäure	43·1
Propionsäure	39·0
Buttersäure	35·5
Valeriansäure	33·5
Capronsäure	32·1

etc.

Die Decremente sind für eine gleiche Zusammensetzungsdifferenz nicht constant, sondern sie nehmen allmählich ab.

Die chemische Natur der in dem Ion enthaltenen Atome hat einen entschiedenen Einfluss auf die Beweglichkeit. Chlor z. B. verlangsamt das Anion:

Essigsäure	43·1
Monochloressigsäure	42·0
Dichloressigsäure	40·1
Trichloressigsäure	37·5

Doch hängt der Einfluss des Chlor von der Zusammensetzung der Säure ab, in welche es substituierend eintritt. Bei der Krotonsäure z. B. ist der Einfluss verschwindend klein:

Krotonsäure	36·8
Chlorkrotonsäure	36·5

Ähnlich verlangsamend wirken das Hydroxyl und die Nitro-, sowie die Amidogruppe bei ihrem Eintritte in den Atomcomplex:

Essigsäure	43·1
Glycolsäure	42·3
Benzoesäure	35·7
Nitrobenzoesäure	34·8
Amidobenzoesäure	34·6

Der Austritt von Wasserstoff bedingt eine Beschleunigung des Anion:

Propionsäure	39·0
Acrylsäure	39·5
Buttersäure	35·5
Krotonsäure	36·8

In derselben Weise wie **Ostwald** für die Anionen der organischen Säuren hat **Bredig** für die Kationen der organischen Basen die für unendlich verdünnte Lösungen giltigen Beweglichkeiten, sowie deren Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung ermittelt.

Es ergab sich zunächst dasselbe Resultat wie für die complexen Anionen, dass die Beweglichkeit mit zunehmender Anzahl der Atome in der Molekel abnimmt, dass aber dieses Decrement durchaus keine constante Größe ist, sondern mit steigender Anzahl der Atome in dem Ion schnell abnimmt, so dass für sehr atomreiche Kationen die Verminderung der Beweglichkeit durch den Eintritt der CH_2-Gruppe nahezu gleich Null ist. **Bredig** fand z. B.:

		Δ
Ammoniak	70·4	
Methylamin	57·6	— 12·8
Äthylamin	46·8	— 10·8
Propylamin	40·1	— 6·7
Butylamin	36·4	— 3·7
Isoamylamin	33·9	— 2·5

und ebenso:

		Δ
Anilin	35·9	
		— 2·8
Toluidin	33·1	
		— 3·1
Xylidin	30·0	
		— 0·8
Kumidin	29·2	

Wirklich homologe, isomere Kationen haben die gleiche Beweglichkeit:

Propylamin	40·1	o-Toluidin	33·5
Isopropylamin	40·0	m-Toluidin	32·8
		p-Toluidin	33·0
		Benzylamin	34·2
Chinolin	35·1		
Isochinolin	35·2		

Für metamere Kationen hingegen, die nicht streng homolog sind, gilt diese Regel nicht mehr:

Äthylamin	46·8	Propylamin	40·1
Dimethylamin	50·1	Trimethylamin	47·0
Butylamin	36·4	Isoamylamin	33·9
Diäthylamin	36·1	Methyldiäthylamin	35·8
Tetramethylammon	43·6	Trimethyläthylammon	40·4
Toluidin	33·1	Xylidin	30
Methylanilin	35·0	Äthylanilin	30·5
		Dimethylanilin	33·8

Es kann bei näherer Betrachtung dieser Werte nicht entgehen, dass die Beweglichkeit der Kationen eine um so größere ist, je symmetrischer die Substitution in dem Typus NH_4, je symmetrischer also der Bau der Molekel ist. Die Symmetrie der Atomanordnung in der Molekel, die auch für andere physikalische Eigenschaften der organischen Verbindungen, z. B. für den Siedepunkt und das Molecularvolum von ausschlaggebender Bedeutung zu sein scheint, kann unter Umständen bedingen, dass Kationen von complicierterer Zusammensetzung beweglicher sind als einfacher zusammengesetzte, wenn die Molekeln der ersteren symmetrischer sind:

Methyldiäthylamin	35·8	Chinolin	35·2
Diäthyldimethylammon	38·2	Chinolinmethylium	36·6
Dimethylanilin	33·8	Propylamin	40·1
Trimethylphenylammon	34·3	Tetramethylammon	43·6

Ebenso kann die Addition von Wasserstoff unter Umständen die Beweglichkeit der Kationen erhöhen, wenn die Molekel der wasserstoffreicheren Verbindung symmetrischer gebaut ist:

Allylamin	41·5	Anilin	35·9
Trimethylamin	47·0	Trimethylallylammon	38·1

während sich bei dem Vergleiche der Kationen von gleicher Substitutions-

ordnung ergiebt, dass die Hydrierung eine Verminderung der Beweglichkeit bedingt.

Allylamin	41·5	Äthylanilin	30·5
Propylamin	40·1	Koniin	28·0
		Diisobutylamin	26·9

Die Addition von Sauerstoff vermindert in der Regel die Beweglichkeit der Kationen:

Ammoniak	70·4
Hydroxylamin	49·0

Ebenso wird durch den Eintritt von Chlor, Brom oder Jod an die Stelle von Wasserstoff die Beweglichkeit der Kationen eine geringere:

Trimethylendiamin	70·6
β-Chlortrimethylendiamin	63·8
Äthylamin	46·8
β-Bromäthylamin	39·4
Tetramethylammon	43·6
Jodmethyltrimethylammon	37·2

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass die Beweglichkeiten der Ionen in unendlich verdünnten Lösungen eine Function ihres Gewichtes zu sein scheinen, wie die folgende von Bredig aufgestellte Tabelle erkennen lässt:

Anionen		Kationen			
Fluor	50·8	Lithium	39·8	Silber	59·1
Chlor	70·2	Natrium	49·2	Thallium	69·5
Brom	73·0	Kalium	70·6		
Jod	72·0	Rubidium	73·5		
		Cäsium	73·6		
		1/2 Magnesium	58	1/2 Kupfer	59
		1/2 Calcium	62	1/2 Zink	54
		1/2 Strontium	63	1/2 Cadmium	55
		1/2 Barium	64		

Es ergibt sich also — besonders deutlich für die Kationen — dass innerhalb jeder Verticale des natürlichen Systemes der Elemente die Beweglichkeit der Ionen mit steigendem Atomgewichte steigt. Eine Ausnahme bilden nur die übrigens noch ziemlich unsicheren Werte für die Kupfergruppe.

Salze mehrbasischer Säuren. Das Gesetz von Kohlrausch hat sich auch für die Salze mehrbasischer Säuren vollkommen bestätigt. Für die Sulfate und die Carbonate der Alkalien, des Silbers und des Wasserstoffes ergaben sich die folgenden Werte der Ionenbeweglichkeit:

	$^1/_2\,K_2$	$^1/_2\,Na_2$	$^1/_2\,Li_2$	$^1/_2\,Ag_2$	$^1/_2\,H_2$
u . . .	40	22	11	32	166
	$^1/_2\,SO_4$	$^1/_2\,CO_3$			
v . . .	40	36			

welche sowohl die molecularen Leitvermögen als auch die Überführungszahlen mit großer Annäherung wiedergeben.

Allein die Abweichungen zwischen den für die Sulfate und die Carbonate charakteristischen Geschwindigkeiten der Kationen und denen, die wir für die Salze der einbasischen Säuren erhalten haben, sind so bedeutend, dass man nicht wohl an Versuchsfehler denken kann. Vielmehr liegen hier Verhältnisse vor, deren Aufklärung wir einer späteren Gelegenheit überlassen müssen.

Cadmiumsalze. Das Leitvermögen der Cadmiumsalze musste ein ganz besonderes Interesse bieten, da für dasselbe gemäß dem Gesetze von Kohlrausch ähnliche Anomalien zu erwarten waren wie die für die Wanderung der Ionen beobachteten.

Es liegen über diese Frage Versuche von Grotrian, besonders aber von Wershoven vor, die auf Veranlassung des zuerst genannten Forschers unternommen sind. Die von uns bisher benützte Formel:

$$k = \lambda m - \lambda m^2$$

führte für diese Salze zu keinen Resultaten, da die Werte von λ je nach der Concentration der Lösungen, deren Leitfähigkeit man der Rechnung zugrunde legte, stark von einander abwichen. Brauchbarer erwies sich eine andere, gleichfalls von Kohlrausch vorgeschlagene Formel:

$$\frac{k}{m} = A - Bm^{1/3}$$

in welcher A das moleculare Leitvermögen für extreme Verdünnung angibt. Setzt man nun gemäß den letzten Messungen von Kohlrausch für sehr verdünnte Lösungen

	Cl	Br = J	NO_3
v =	54	55	48

so würde man, da für m = 0·1 die molecularen Leitvermögen von

$$^1/_2\ Cd\,Cl_2 = 47 \qquad ^1/_2\ Cd\,J_2 = 28$$
$$^1/_2\ Cd\,Br_2 = 40 \qquad ^1/_2\ Cd\,(NO_3)_2 = 73$$

sind, nur aus dem Nitrat einen brauchbaren Wert für die Beweglichkeit des Cadmiumion ableiten können:

$$^1/_2\ Cd = 25$$

während sich für die Halogenverbindungen negative, d. h. unmögliche Werte ergeben würden, eine Thatsache, auf die schon Grotrian hingewiesen hatte.

Greift man zur Erklärung dieser Anomalien auf den bereits erwähnten Gedanken von Hittorf zurück, dass in den concentrierteren Lösungen nicht die einzelnen Molekeln, sondern Molecularaggregate enthalten sind, so wäre es verständlich, dass

$$\frac{k}{m} = A$$

nur das scheinbare moleculare Leitvermögen gibt, dass man dagegen das wahre moleculare Leitvermögen erhalten würde, wenn man „m" durch die Anzahl der thatsächlich an der Leitung theilnehmenden Molekeln ersetzte.

Wir nehmen an, es seien „q" Molekeln zu einem Molecularaggregat vereinigt, so gibt

$$\frac{m}{q} = n$$

die Anzahl der vorhandenen Gruppen. Nun wird sich aber das scheinbare moleculare Leitvermögen $\left(\frac{k}{m}\right)$ zu dem wirklichen (λ) verhalten, wie die Anzahl der überhaupt vorhandenen Molekeln zu der Zahl der an der Leitung wirklich theilnehmenden Molekeln, wir erhalten also:

$$\frac{\frac{k}{m}}{\lambda} = \frac{m}{n} = q$$

Für λ sind die Werte bei äußerster Verdünnung:

$^1/_2$ Cd Cl_2 = 112·2 $^1/_2$ Cd J_2 = 113·3
$^1/_2$ Cd Br_2 = 116·9 $^1/_2$ Cd $(NO_3)_2$ = 111·7

einzusetzen, da bei äußerster Verdünnung ein vollständiger Zerfall der Molecularaggregate in einzelne Molekeln angenommen werden kann. Dann ergiebt sich aus der obigen Formel für Cadmiumjodid:

m	q
0·0001	1·111
0·001	1·273
0·01	1·860
0·1	4·076
1	7·797

während sich für das Nitrat ergab:

m	q
0·0001	1·0468
0·001	1·107
0·01	1·264
0·1	1·526
1	2·2163

Bei diesem letzteren entstehen also erst in concentrierteren Lösungen Molecularaggregate, während für das Jodid in verdünnteren Lösungen Complexe von 4—2 einfachen Molekeln vorkommen, die erst bei vorschreitender Verdünnung zerfallen.

Wershoven berechnet nun für extreme Verdünnungen:

	Cl	Br	J	NO_3
v . . .	63	66	64	58

Unter Benützung dieser Werte ergibt sich dann für die Beweglichkeit des Cadmium:

49·2	aus dem	Chlorid
50·9	„ „	Bromid
49·3	„ „	Jodid
53·7	„ „	Nitrat

also im Mittel 51, was mit den für Magnesium, Barium und Zink in stark verdünnten Lösungen gefundenen Werten angenähert übereinstimmt.

Die Cadmiumsalze folgen also bei extremen Verdünnungen gleichfalls dem Gesetze von Kohlrausch.

Absolute Geschwindigkeit der Ionen. Will man mit Hilfe der aus dem Kohlrausch'schen Gesetze abgeleiteten Werte für die Beweglichkeit der Ionen die absoluten Geschwindigkeiten der letzteren berechnen, d. h. den in Centimetern angegebenen Weg, den die Ionen unter dem Einflusse der treibenden Kraft eines Volt in einer Secunde zurücklegen, so haben wir zu berücksichtigen, dass die Leitfähigkeiten sich auf die des Quecksilbers als Einheit beziehen. Demnach hat 1 Cm^3 der Lösung den Widerstand von $\frac{1}{10630\ K}$ Ohm und ein Volt gibt einen Strom von 10630 K Ampères. Nun scheidet ein Ampère in der Secunde 0·001118 ^{gr} Silber oder allgemein $\frac{0{\cdot}001118}{107{\cdot}9}$ Grammäquivalente aus, das gibt also für den obigen Strom:

$$\frac{0{\cdot}001118}{107{\cdot}9}\ 10630\ K = 0{\cdot}1102\ K \text{ Grammäquivalente}$$

für die Secunde. Die Lösung enthält $\frac{m}{1000}$ Grammäquivalente im Cubikcentimeter, wenn also von diesen 0·1102 K in der Secunde frei werden, so ist die mittlere gegenseitige Geschwindigkeit der Ionen:

$$U + V = 0{\cdot}1102\ K\ \frac{1000}{m} = 110{\cdot}2\ \lambda\ \frac{cm}{sec}$$

Die Einzelgeschwindigkeiten der beiden Ionen ergeben sich dann zu:

$$U = 110{\cdot}2\ \lambda\ (1 - n) = 110{\cdot}2\ u\ \frac{cm}{sec} \text{ für das Kation}$$

$$V = 110{\cdot}2\ \lambda\ n \qquad = 110{\cdot}2\ v\ \frac{cm}{sec} \text{ für das Anion.}$$

So berechnen sich für die absoluten Geschwindigkeiten einiger Ionen bei unendlicher Verdünnung die folgenden Werte:

66×10^{-5}	für Kalium	69×10^{-5}	für Chlor
45 „ „	„ Natrium	69 „ „	„ Jod
36 „ „	„ Lithium	64 „ „	„ NO_3
66 „ „	„ Ammonium	57 „ „	„ ClO_3
57 „ „	„ Silber	36 „ „	„ $C_2H_3O_2$
320 „ „	„ Wasserstoff	182 „ „	„ OH

Es ist zu wiederholtenmalen versucht worden, die Geschwindigkeit der Ionen direct zu messen, und zwar haben diese Versuche in der Regel zu einer sehr befriedigenden Bestätigung der aus dem Leitvermögen berechneten Geschwindigkeiten geführt.

So ermittelte Lodge die Geschwindigkeit der Wasserstoffionen, indem er das Vorrücken derselben in einer mit Phenolphtalein gefärbten Lösung beobachtete. Die gemessenen Geschwindigkeiten betrugen

$$0{\cdot}0024 - 0{\cdot}0029 \ \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$$

Der Wert stimmt mit dem von Kohlrausch berechneten sehr angenähert überein.

Dampier Whetham führte analoge Versuche in der Weise aus, dass er die nahezu gleich dichten Lösungen zweier Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion, von denen der eine gefärbt, der andere farblos war, über einander schichtete und das Vorrücken des gefärbten Ion verfolgte. Wurden z. B. in Ammoniak enthaltendem Wasser gelöstes Ammoniumchlorid und Kupferchlorid über einander geschichtet, so musste die Trennungsfläche allmählich zu der Anode hinwandern. Es ergab sich so für die Geschwindigkeit des Kupfers $0{\cdot}000309 \ \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, während Kohlrausch $0{\cdot}00031 \ \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ berechnet hatte.

Aus ähnlichen Messungen mit über einander geschichteten Lösungen von Kaliumbichromat und Kaliumcarbonat ergab sich für die Bichromatgruppe die Geschwindigkeit $0{\cdot}000475 \ \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$. Die moleculare Leitfähigkeit des Kaliumbichromates beträgt nach Lenz $9{\cdot}10 \times 10^{-12}$ und die Wanderungsgeschwindigkeit der Bichromatgruppe nach Hittorf 0·502, woraus sich die absolute Geschwindigkeit zu 0·000473 berechnet.

Es besteht also in allen diesen Fällen eine vortreffliche Übereinstimmung zwischen den direct gemessenen und den aus dem Leitvermögen berechneten Werten.

Beziehungen zwischen dem Leitvermögen und der Zähigkeit der Lösungen sowie der Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten Verbindungen. Hängt das Leitvermögen, wie es nach den bisherigen Beobachtungen nicht bezweifelt werden kann, in erster Linie von der Beweglichkeit der Ionen ab, so liegt es auf der Hand, dass alles, was auf diese Beweglichkeit Einfluss hat, auch auf das Leitvermögen einwirken muss.

G. Wiedemann glaubte eine Beziehung zwischen dem Leitvermögen und der Zähigkeit der Lösungen aufgefunden zu haben. Bezeichnet man mit k das Leitvermögen, mit p den Gehalt an gelöster Substanz, mit y die Zähigkeit der Lösung, so sollte:

$$k = \text{const.} \ \frac{p}{y}$$

sein, und zwar ergaben seine Messungen:

Substanz	p in 1000 Cm^3 der Lösung	const.
$Cu\,SO_4$	31·17 — 187·02	22·8 — 24·2
$Cu\,(NO_3)_2$ . . .	24·5 — 91·6	94·3 — 106·9
$Ag\,NO_3$	42·5 — 170	138 — 168
KHO	31·7 — 123·6	122 — 126·7

Nach Grotrians Untersuchungen sollte:

$$k = c\,\frac{p}{y^n}$$

sein, und zwar fand er:

	$10^n\,c$	n
Na Cl	5317	0·7513
K Cl	6499	0·6868
$Ca\,Cl_2$	8090	0·6483
$Mg\,Cl_2$	9345	0·6444
$Ba\,Cl_2$	5863	0·5939
$Mg\,SO_4$	4553	0·5979
$Zn\,SO_4$	5047	0·4554

Lenz hingegen, welcher das Leitvermögen in seiner Abhängigkeit von dem Procentgehalte an gelöster Substanz durch eine Interpolationsformel von der Gestalt:

$$k = a\,(1 - b\,p^m)$$

darstellte, verglich die Constante dieser Formel mit der, welche in dem gleichgestalteten Ausdrucke für die Fluidität:

$$f = a\,(1 - b_1\,p^m)$$

figurierte. Es ergaben sich für die Constanten b und b_1 folgende Werte:

	b	b_1		b	b_1
$H_2\,Cl_2$	0·245	0·294	$K_2\,Cl_2$	0·293	0·056
$H_2\,SO_4$	0·654	0·337	$Na_2\,Cl_2$	0·475	0·048
$H_2\,N_2\,O_6$ . . .	0·276	0·102	$(NH_4)_2\,Cl_2$ . .	0·336	0·032

Während also für die Säuren die beiden Constanten wenigstens der Größenordnung nach leidlich untereinander übereinstimmen, weichen sie dagegen für die drei angeführten Salze stark von einander ab.

Grotrian hat die Frage nach einer anderen Richtung hin untersucht, indem er die Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeit:

$$a = \frac{1}{k}\,\frac{dk}{dt}$$

und der Fluidität:

$$b = \frac{1}{f}\,\frac{df}{dt}$$

mit einander verglich. Er fand z. B.:

	p	b	a
HNO_3 . .	6·2	227	148
	12·4	211	143
	18·6	200	138
	24·8	174	138
	31·0	184	140
	37·2	181	146
HCl . .	5	239	159
	10	214	157
	15	190	155
	20	185	153
KCl . .	5	—	202
	10	—	189
	10·2	219	189
	15	—	180
	20	—	169
	22·2	191	168
	25	—	167

Ein gewisser Parallelismus zwischen den beiden Zahlenreihen ist nicht zu verkennen, allein zu weit gehende Analogien zwischen dem Leitvermögen einer Lösung und ihrer Fluidität sind wohl von vornherein nicht zu erwarten, da es sich bei der ersten um die Bewegungshindernisse handelt, welche die Ionen innerhalb der Flüssigkeit finden, bei der letzteren dagegen um die Bewegungshindernisse, die der gesammten Flüssigkeitsmenge entgegenstehen. Es haben denn auch Stephan und besonders E. Wiedemann durch einfache Versuche nachgewiesen, dass sich die Leitfähigkeit unter Umständen nach ganz anderen Gesetzen ändert, als die Zähigkeit. Der letztere mischte Lösungen von gleichem Gehalte an gelöster Substanz mit wechselnden Mengen von Glycerin. Die Reibungswiderstände verhielten sich in dem einen Falle untereinander wie:

1 : 68·7 : 29·8 : 6·15

während die Leitvermögen derselben Lösungen in dem umgekehrten Verhältnisse zu einander standen wie:

1 : 12·1 : 9·52 : 3·68

Zwischen diesen Zahlen besteht offenbar keine einfache Beziehung.

Viel aussichtsvoller ist der Versuch, das Leitvermögen mit der Diffusionsgeschwindigkeit der betreffenden Salze zu vergleichen, da es sich bei der Diffusion gleichfalls nur um die Bewegungshindernisse handelt, welche sich der Wanderung der Ionen entgegenstellen.

Long wies zuerst darauf hin, dass die bestleitenden Salze auch am schnellsten diffundieren. Bezeichnen wir mit d die Diffusionsgeschwindigkeit, mit l dagegen das Leitvermögen, so beträgt nach den Messungen des genannten Forschers:

	d	l
KCl	803	97
NH_4Cl	689	95
$NaCl$	600	81
$LiCl$	541	70
KBr	811	104
NH_4Br	629	103
$NaBr$	509	81
KJ	823	103
NaJ	672	84
KCy	767	101
$(NH_4)NO_3$	680	93
KNO_3	607	92
$NaNO_3$	524	76
$LiNO_3$	512	—
BaN_2O_6	656	69
$BaCl_2$	450	79
$SrCl_2$	432	77
$CaCl_2$	429	75
$MgCl_2$	392	72
$(NH_4)_2SO_4$	724	76
Na_2SO_4	678	63
$MgSO_4$	348	37
$ZnSO_4$	332	34
$CuSO_4$	316	33
$MnSO_4$	298	—

Ebenso ergibt sich auf Grund der von **Graham** ausgeführten Diffusionsversuche:

	d	l
HCl	989	323
HBr	965	311
HJ	994	328
HNO_3	977	334

Bezeichnet man mit „n" die Wanderungsgeschwindigkeit des Anion, mit d dagegen die Diffusionsgeschwindigkeit, so erhält man:

	$\frac{n}{2}$	d	$\frac{nd}{2}$
$BaCl_2$	0·618	450	277
$SrCl_2$	0·655	432	283
$CaCl_2$	0·673	429	288
$MgCl_2$	0·682	392	267
$MgSO_4$	0·630	348	219
$ZnSO_4$	0·640	332	212
$CuSO_4$	0·645	316	204
KCl	0·515	803	413
KBr	0·514	811	416
KJ	0·505	823	415

Es geht aus dieser Tabelle hervor, dass für jede der darin angeführten Gruppen die Diffusionsgeschwindigkeit der Überführungszahl umgekehrt proportional ist. Also

$$n : n' = d' : d$$

Nun ist aber:

$$n = \frac{v}{u + v}, \quad n' = \frac{v}{u' + v}$$

da ja die betrachteten Verbindungen ein Ion immer gemeinschaftlich haben, wir erhalten mithin:

$$u' + v : u + v = d' : d$$

oder da

$$u' + v = l', \qquad u + v = l$$

ist:

$$l' : l = d' : d$$

d. h. die Leitfähigkeiten analoger Verbindungen stehen in demselben Verhältnisse zu einander wie die Diffusionsgeschwindigkeiten.

Diese Beziehung ist im weitesten Umfange von Lenz bestätigt worden. Derselbe bestimmte das Leitvermögen und die Diffusionsgeschwindigkeit für eine Reihe von Lösungen, denen er wechselnde Volumprocente an absolutem Alkohol zusetzte. Bezeichnen wir mit d und l wie bisher die Diffusionsgeschwindigkeit, beziehlich das Leitvermögen, mit v hingegen die Volumprocente des hinzugefügten Alkoholes, so beträgt nach Lenz:

	$^1/_2$ KJ		$^1/_4$ KJ		$^1/_8$ KJ		$^1/_{16}$ KJ	
v	d	l	d	l	d	l	d	l
0	100	100	51	52	27	27	13	14
27·9	50	50	25	25	—	—	—	—
51·0	38	35	19	18	11	9	—	—
74·7	29	26	15	13	8	8		

Der Parallelismus zwischen dem Leitvermögen und der Diffusionsgeschwindigkeit ist also evident.

II. ABSCHNITT.

DIE THEORIE

DER ELEKTROLYTISCHEN DISSOCIATION UND EINIGE IHRER WICHTIGSTEN FOLGERUNGEN.

Thermodynamische Grundlage der Theorie. Es hat sich, wie schon früher hervorgehoben wurde, für sämmtliche Leiter zweiter Ordnung der Satz bewahrheitet, dass das moleculare Leitvermögen mit steigender Verdünnung zunimmt, um bei unendlich großer Verdünnung einen nicht weiter veränderlichen Wert anzunehmen. Die Abnahme der Bewegungshindernisse allein, welche die Ionen finden, kann die Zunahme des Leitvermögens nicht erklären, es muss hier also noch eine andere Instanz in Wirkung treten.

Arrhenius griff, um diese Frage einer Lösung zuzuführen, auf die schon von Williamson und Clausius aufgestellte Hypothese zurück, dass ein Theil der gelösten Molekeln in ihre Theilmolekeln zerfallen sein müsse, eine Annahme, welche die mechanische Wärmetheorie wesentlich durch den Nachweis stützte, dass Gleichgewicht zwischen einer chemischen Verbindung und ihren Zersetzungsproducten nur dann bestehen kann, wenn die Concentration sowohl der unzersetzten Verbindung, als auch ihrer Theilmolekeln endliche Werte hat, solange die Temperatur und der Druck endlich sind.

Arrhenius meinte nun, nur der in seine Theilmolekeln zerfallene Antheil der in der Lösung befindlichen Verbindung nähme an der Leitung des Stromes theil, die nicht gespaltenen Molekeln hingegen verhielten sich dem Strome gegenüber vollkommen passiv. Dass die moleculare Leitfähigkeit einer Verbindung mit wachsender Verdünnung steigt, würde sich durch die vorschreitende Zerlegung bei progressiver Verdünnung erklären. Auch dass das Leitvermögen sich über eine gewisse Grenze hinaus nicht mehr ändert, könnte uns nicht wundernehmen, da bei vollständiger Dissociation der Molekeln in ihre Ionen das Leitvermögen von der Verdünnung unabhängig sein muss.

Streng genommen kann diese vollständige Dissociation erst bei unendlich großer Verdünnung erreicht werden, die gelösten Verbindungen könnten also auch erst bei unendlich großer Verdünnung die maximale Leitfähigkeit erreichen. Es müsste demnach das Verhältnis der bei einer beliebigen Verdünnung beobachteten Leitfähigkeit zu der für unendlich große Verdünnung geltenden das Verhältnis der activen, d. h. der in ihre Ionen zerspaltenen zu der Anzahl der überhaupt zerlegbaren Molekeln geben. Dieses Verhältnis nennt Arrhenius den Activitätscoefficienten. Der-

selbe muss der Definition gemäß für unendlich verdünnte Lösungen gleich der Einheit sein.

Betrachten wir nun zunächst die Consequenzen, zu denen die Thermodynamik bezüglich des Gleichgewichtes innerhalb einer Lösung führt.

Sämmtliche Veränderungen, gleichviel ob dieselben chemischer oder physikalischer Natur sind, unterliegen dem Gesetze, dass bei denselben die Entropie des Systemes constant bleiben muss, solange die Processe reversibel sind, und zunehmen muss, so wie es sich um nicht umkehrbare Veränderungen handelt. Hat die Entropie ihr durch die jeweiligen Druck- und Temperaturwerte bedingtes Maximum erreicht, so ist der Process abgelaufen, so tritt Gleichgewicht ein. Die Entropie ist gegeben durch den Quotienten aus der zugeführten Wärmemenge dividiert durch die absolute Temperatur, bei welcher die Wärmezufuhr stattfindet.

Nehmen wir an, das Massensystem, um welches es sich handelt, bestünde aus Körpern von dem Moleculargewichte:

$$m_1, m_2, m_3 \text{ ——— } m_n$$

und die Anzahl der von jedem dieser Körper vorhandenen Molekeln betrüge:

$$n_1, n_2, n_3 \text{ ——— } n_n$$

Bezeichnen wir die Entropie unseres Systemes mit S, die des umgebenden Medium, an welches Wärme abgegeben oder von welchem Wärme aufgenommen wird, mit σ, so muss

$$\Sigma\, d\, S + d\,\sigma > o$$

sein. Beträgt die an das Medium abgegebene Wärmemenge Q, die absolute Temperatur T, so ist:

$$d\sigma = -\frac{d\,Q}{T}$$

Nun ist aber nach dem ersten Hauptsatze der Thermodynamik:

$$d\,Q = \Sigma\, d U + p\, d v$$

wenn wir mit U die innere Energie, mit p den Druck und mit v das Volum bezeichnen, unsere Ungleichung erhält also die Form:

$$\Sigma\, d S - \frac{d U + p\, d v}{T} > o$$

Besteht das System aus Körpern von constanter Zusammensetzung, so werden T, p und die Größen „n" die unabhängigen Variabeln sein, so dass die Ausführung der Differentiation ergiebt:

$$\Sigma\, d T \left\{ \frac{\partial S}{\partial T} - \frac{\frac{\partial U}{\partial T} + p \frac{\partial v}{\partial T}}{T} \right\} + d p \left\{ \frac{\partial S}{\partial p} - \frac{\frac{\partial U}{\partial p} + p \frac{\partial v}{\partial p}}{T} \right\}$$

$$+ d n_1 \left\{ \frac{\partial S}{\partial n_1} - \frac{\frac{\partial U}{\partial n_1} + p \frac{\partial v}{\partial n_1}}{T} \right\} + d n_2 \left\{ \frac{\partial S}{\partial n_2} - \frac{\frac{\partial U}{\partial n_2} + p \frac{\partial v}{\partial n_2}}{T} \right\}$$

$$+ \text{ etc.} > o.$$

Da ferner für alle Veränderungen des Druckes und der Temperatur:

$$dS = \frac{dU + p\,dv}{T}$$

mithin

$$\frac{\partial S}{\partial T} - \frac{\frac{\partial U}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial T}}{T} = \frac{\partial S}{\partial p} - \frac{\frac{\partial U}{\partial p} + p\frac{\partial v}{\partial p}}{T} = o$$

ist, so erhalten wir:

$$\Sigma\, dn_1 \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + dn_2 \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} + dn_3 \frac{\partial \Phi}{\partial n_3} + \text{---} > o$$

wenn wir

$$\Phi = S - \frac{U + pv}{T}$$

setzen. Stabiles Gleichgewicht tritt ein, wenn die Entropie und mit ihr die Function Φ ihr Maximum erreicht haben, wenn also:

$$\Sigma\, dn_1 \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + dn_2 \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} + dn_3 \frac{\partial \Phi}{\partial n_3} + \text{---} = o$$

ist. Nehmen wir endlich an, es bestünde die Proportion:

$$dn_1 : dn_2 : dn_3 : \text{---} = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \text{---}$$

so ergiebt sich für die Gleichgewichtsbedingung:

$$\Sigma\, \nu_1 \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + \nu_2 \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} + \nu_3 \frac{\partial \Phi}{\partial n_3} + \text{---} = o$$

Denken wir uns nunmehr eine Lösung, welche n Molekeln des Lösungsmittels, n_1, n_2, n_3 etc. Molekeln gelöster Substanzen enthält. Wir setzen voraus, dass die Energie sowie das Volum der Gesammtlösung durch Summation der Einzelenergien, beziehlich der Einzelvolumen der Bestandtheile erhalten werden kann, dass also:

$$U = nu + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \text{---}$$
$$V = nv + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \text{---}$$

ist. Damit ist zugleich die Bedingung für die strenge Giltigkeit der abzuleitenden Gesetzmäßigkeiten gegeben: es muss nämlich die Lösung so verdünnt sein, dass eine weitere Verdünnung von keinem Energieverlust und von keiner abnormen Volumänderung begleitet ist. Wir können demgemäß setzen:

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T} = \frac{n(du + p\,dv) + n_1(du_1 + p\,dv_1) + n_2(du_2 + p\,dv_2) + \text{---}}{T}$$

Da die Größen „u" und „v" von den Größen „n" vollkommen unabhängig sind, so muss es also Functionen von der Form geben:

$$ds = \frac{du + p\,dv}{T},\quad ds_1 = \frac{du_1 + p\,dv_1}{T} \text{ etc.}$$

die nur von der Temperatur und dem Drucke abhängen, dagegen von den Größen „n" unabhängig sind. Unsere obige Formel für die Entropie der Lösung geht demnach durch Integration in die Form über:

$$S = n(s + N) + n_1(s_1 + N_1) + n_2(s_2 + N_2) + \text{---}$$

Um die Integrationsconstanten N zu berechnen, nehmen wir an, wir änderten bei constanten Werten von „n" die Temperatur und den Druck derart, dass das ganze System in den Zustand eines vollkommenen Gases übergeht. Ob diese Veränderung experimentell verwirklicht werden kann oder nicht, ist für die Rechnung gleichgiltig; theoretisch ist diese Veränderung jedenfalls möglich, und da die Integrationsconstanten vom Drucke und von der Temperatur unabhängig sein müssen, so müssen die für diese extremen Drucke und Temperaturen berechneten Werte allgemein giltig sein. Das Problem, das uns beschäftigt, läuft also darauf hinaus, die Entropie für ein Gemenge vollkommener Gase zu bestimmen.

Das Grundgesetz für vollkommene Gase, das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz, sagt aus, dass:

$$PV = RT$$

ist, wo R eine für sämmtliche Gase gemeinschaftliche Constante, V das Gesammtvolum, P den Gesammtdruck, T die absolute Temperatur bezeichnet. Bezeichnen wir die Partialvolume der einzelnen Bestandtheile des Gasgemenges mit v, v_1, v_2 etc., die Partialdrucke derselben mit p, p_1, p_2 etc., so erhalten wir:

$$pv = RT$$

oder wenn für v seinen Wert $\frac{V}{n}$ einsetzen:

$$pV = nRT$$

und ebenso:

$$p_1 V = n_1 RT$$
$$p_2 V = n_2 RT$$
etc.

mithin durch Summation dieser Gleichungen:

$$V = \frac{RT}{P}(n + n_1 + n_2 +) ——$$

da $P = p + p_1 + p_2 + ——$ ist.

Die Energie des Gasgemenges lässt sich gleichfalls als die Summe der Einzelenergien darstellen. Es ist ganz allgemein:

$$du = c\,dT \quad \text{also} \quad u = cT + h$$

wenn c die als von der Temperatur unabhängig angenommene specifische Wärme bei constantem Volum, h eine für jedes Gas eigenthümliche Constante bezeichnet. Es wird also:

$$U = n(cT + h) + n_1(c_1 T + h_1) + n_2(c_2 T + h_2) + ——$$

Da nun:

$$ds = \frac{du + p\,dv}{T}$$

ist, so erhalten wir:

$$ds = c\frac{dT}{T} + p\frac{dv}{T} = c\frac{dT}{T} + R\frac{dv}{v}$$

da $pv = RT$

ist. Durch Integration ergiebt sich also:

$$s = c \log. T + R \log. v + k$$

Setzen wir hier den Wert

$$v = \frac{V}{n}, \text{ und } V = \frac{R\,T}{P} (n + n_1 + n_2 + --)$$

ein, so kommt:

$$s = c \log. T + R \log. \left\{ \frac{R\,T}{P} \cdot \frac{n + n_1 + n_2 + --}{n} \right\} + k$$

Wir wollen nun, um nicht die Constante R durch alle Rechnungen mitzuführen, die Einheit der Moleculargewichte so wählen, dass $R = 1$ ist, dann ist

H_2 statt 2 gleich 242×10^{-10}

zu setzen. Ferner wollen wir für die Ausdrücke

$$\frac{n}{n + n_1 + n_2 + --}, \quad \frac{n_1}{n + n_1 + n_2 + --}, \quad \frac{n_2}{n + n_1 + n_2 + --} \text{ etc.}$$

die Bezeichnung:

C, C_1, C_2 etc.

einführen; dieselben geben, wie unmittelbar einleuchtet, die Concentration der betreffenden Gemengtheile. Nach diesen Vereinfachungen erhält unser Ausdruck für die Entropie die Form:

$$\begin{aligned} S = {} & n \{ (c + 1) \log. T - \log. P - \log. C + k \} \\ & + n_1 \{ (c_1 + 1) \log. T - \log. P - \log. C_1 + k_1 \} \\ & + n_2 \{ (c_2 + 1) \log. T - \log. P - \log. C_2 + k_2 \} + \text{etc.} \end{aligned}$$

Da nun nach den oben gemachten Voraussetzungen auch für unsere verdünnte Lösung bei genügend hoher Temperatur und genügend niederem Drucke:

$$U = n\,(c\,T + h) + n_1\,(c_1\,T + h_1) + n_2\,(c_2\,T + h_2) + --$$

$$P\,v = T$$

ist, so werden die Einzelentropien den Wert annehmen:

$$s = (c + 1) \log. T - \log. P + k$$

und die Gesammtentropie ergiebt sich zu:

$$\begin{aligned} S = {} & n \{ (c + 1) \log. T - \log. P + k + N \} \\ & + n_1 \{ (c_1 + 1) \log. T - \log. P + k_1 + N_1 \} \\ & + n_2 \{ (c_2 + 1) \log. T - \log. P + k_2 + N_2 \} + \text{etc.} \end{aligned}$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit dem für ein Gemenge vollkommener Gase erhaltenen, so ergiebt sich:

$$N = -\log. C; \qquad N_1 = -\log. C_1; \qquad N_2 = -\log. C_2 \text{ etc.}$$

Die Entropie der verdünnten Lösung ist demgemäß:

$$S = n\,(s - \log. C) + n_1\,(s_1 - \log. C_1) + n_2\,(s_2 - \log. C_2) + --$$

Setzen wir

$$\varphi = s - \frac{u + P\,v}{T}$$

so ergiebt sich für die Lösung:

$$\Phi = n\,(\varphi - \log.\, C) + n_1\,(\varphi_1 - \log.\, C_1) + n_2\,(\varphi_2 - \log.\, C_2) + \text{——}$$

wobei hervorzuheben ist, dass die Größen φ nur von dem Drucke und der Temperatur abhängen, von der Concentration hingegen unabhängig sind. Differentiieren wir den letzten Ausdruck partiell nach „n", so erhalten wir:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = \varphi - \log C, \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} = \varphi_1 - \log.\, C_1 \text{ etc.}$$

und die Bedingung für das stabile Gleichgewicht erhält demnach die Form:

$$\Sigma\, \nu\,(\varphi - \log.\, C) + \nu_1\,(\varphi_1 - \log.\, C_1) + \nu_2\,(\varphi_2 - \log.\, C_2) + \text{——} = o$$

oder:

$$\nu \log.\, C + \nu_1 \log.\, C_1 + \nu_2 \log.\, C_2 + \text{——} = \nu\varphi + \nu_1\varphi_1 + \nu_2\varphi_2 + \text{——}$$

Führt man statt der Logarithmen die Numeri ein, so muss:

$$C^{\nu}\, C_1^{\nu_1}\, C_2^{\nu_2} \text{——} = k$$

sein, wo k eine von der Concentration unabhängige, nur von der Temperatur und dem Drucke abhängige Größe bezeichnet.

Diese zuerst von Planck abgeleitete Formel lässt sich nun zu den interessantesten Schlussfolgerungen verwerten.

Bezeichnen wir, um das Gleichgewicht einer unzersetzten binären Verbindung mit ihren Zersetzungsproducten zu finden, die Concentration der ersteren mit C, die der letzteren mit C_1, beziehungsweise C_2, so muss offenbar, wenn eine Molekel der unzersetzten Verbindung sich zersetzt, je eine Theilmolekel entstehen, es muss mithin für

$$\nu = -1;\ \nu_1 = \nu_2 = +1$$

sein; die Bedingung für das Gleichgewicht wird also:

$$\frac{C_1\, C_2}{C} = k$$

Da nun k jedenfalls einen endlichen Wert haben muss, solange die Temperatur und der Druck endliche Werte haben, so folgt daraus, dass, solange die unzersetzte Verbindung und ihre Zersetzungsproducte nicht getrennte Systeme bilden, C sowohl als C_1 und C_2 von Null verschieden sein müssen, da für $C = o$ das $k = \infty$ und für C_1, beziehungsweise $C_2 = o$ das $k = o$ werden würde. Es muss also, sofern die Zersetzungsproducte in der Lösung verbleiben, ein Theil der gelösten Verbindung jedenfalls zersetzt sein.

Schon das ist eine wichtige Stütze für die Anschauungen von Arrhenius, wobei allerdings hervorgehoben werden muss, dass nach unserer Gleichgewichtsbedingung eine partielle Zersetzung sowohl für die Leiter als für die Nichtleiter der Elektricität eintreten muss. Es wird hier also im wesentlichen auf das Ausmaß dieser partiellen Zersetzung ankommen.

Die Planck'sche Gleichgewichtsformel führt nun zu zwei wichtigen Folgerungen, welche das Ausmaß dieser Zersetzung zu bestimmen gestatten.

Tension des gesättigten Dampfes des Lösungsmittels über einer Lösung. Nehmen wir an, das System bestünde aus der verdünnten Lösung einer nicht flüchtigen Substanz in einem flüchtigen Lösungsmittel und dem gesättigten Dampfe des letzteren. Sind in dem Systeme

n' Molekeln Dampf
n_1 „ der gelösten Verbindung
n „ des Lösungsmittels

vorhanden, so wird:

$$C = \frac{n}{n + n_1}, \quad C_1 = \frac{n_1}{n + n_1}, \quad C' = 1$$

sein, da der Dampf ein von der Lösung getrenntes System bildet. Tritt eine Molekel des Lösungsmittels aus der Lösung in den Dampf über, so wird:

$$\nu = -1, \quad \nu_1 = o, \quad \nu' = +1$$

Die Gleichgewichtsbedingung wird mithin:

$$-\log. C = -\varphi + \varphi'$$

oder wenn wir bei der vorausgesetzten großen Verdünnung der Lösung n_1 sehr klein gegen n annehmen:

$$\frac{n_1}{n} = \varphi' - \varphi$$

Diese Gleichung giebt die Beziehung zwischen Druck, Temperatur und Concentration der Lösung, die erfüllt sein muss, damit Gleichgewicht bestehe. Aus ihr folgt zunächst, dass für das reine Lösungsmittel ($n_1 = o$) Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf besteht, wenn

$$\varphi' = \varphi$$

ist. Bezeichnen wir den Druck des gesättigten Dampfes über dem reinen Lösungsmittel mit p_0, über der Lösung mit p, so können wir setzen:

$$\varphi = \varphi_0 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_0 \left\{ p - p_0 \right\}$$

$$\varphi' = \varphi'_0 + \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial p}\right)_0 \left\{ p - p_0 \right\}$$

Wir erhalten demnach:

$$\varphi' - \varphi = \varphi'_0 - \varphi_0 + \left(p - p_0 \right) \left\{ \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial p}\right)_0 - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_0 \right\}$$

oder da:

$$\varphi'_0 = \varphi_0 ; \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial p}\right)_0 = -\frac{v'_0}{T}; \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_0 = -\frac{v_0}{T}$$

ist, wie man sich leicht durch partielle Differentiation des Ausdruckes:

$$\varphi = s - \frac{u + pv}{T}$$

überzeugt:

$$\varphi' - \varphi = \left(p_0 - p \right) \frac{v'_0 - v_0}{T}$$

wo v'_0 das specifische Volum des Dampfes, v_0 das des flüssigen Wassers bezeichnet. Vernachlässigen wir das letztere gegen das erstere und nehmen

wir an, dass der Dampf dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze gehorcht, dass also:

$$p_0 v'_0 = T$$

ist, so wird:

$$\varphi' - \varphi = \frac{n_1}{n} = \frac{p_0 - p}{p_0}$$

Wir nehmen an, das Moleculargewicht der gelösten Substanz sei m_1, das des Lösungsmittels hingegen m, es sei ferner in 100 Gewichtstheilen des Lösungsmittels ein Gewichtstheil der betreffenden Substanz aufgelöst, so ist offenbar:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{m}{m_1} \frac{1}{100} = \frac{p_0 - p}{p_0}$$

mithin:

$$m_1 \frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{m}{100} = \rho$$

d. h. die in einer einprocentigen Lösung hervorgerufene relative moleculare Dampfdruckerniedrigung ist gleich dem Moleculargewichte des Lösungsmittels dividiert durch 100.

Diese wichtige Beziehung ist durch zahlreiche Versuche von Raoult, Beckmann u. a. bestätigt worden. Für ätherische Lösungen müsste demnach

$$\rho = 0{\cdot}74$$

sein, da das Moleculargewicht des Äthers gleich 74 ist. Raoult fand in der That für die ätherische Lösung von

	ρ
Perchloräthan	0·71
Terpentinöl	0·71
Cyansäure	0·71
Benzoesäure	0·71
Trichloressigsäure	0·71
Benzaldehyd	0·72

während für die wässrigen Lösungen von Harnstoff, Glycose, Rohrzucker, Weinsäure, Citronensäure u. s. w. sich $\rho = 0{\cdot}185$ ergab.

Diese Übereinstimmung zwischen der Theorie und der Erfahrung besteht nun aber nur für die wässrigen Lösungen von Substanzen, welche den Strom schlecht oder gar nicht leiten, während sich für die Lösungen der Elektrolyte bedeutende Abweichungen ergaben. So fand Tammann für die molecularen Dampfdruckerniedrigungen der nachbenannten Salze in wässrigen Lösungen:

KCl	0·330	$NaCl$	0·344	NH_4Cl	0·273
KBr	0·322	$NaBr$	0·359	NH_4Br	0·319
KJ	0·312	NaJ	0·333	$(NH_4)_2SO_4$	0·302
KFl	0·343	Na_2SO_4	0·337		
K_2SO_4	0·347	$NaNO_3$	0·307		
KNO_3	0·302				

Statt des Wertes 0·18, der sich der Theorie nach ergeben sollte, erhält man also nahezu den doppelten und, wie ich gleich hinzufügen will, für die Chloride der zweiwertigen Metalle nahezu den dreifachen Wert. An der allgemeinen Giltigkeit des oben abgeleiteten Gesetzes ist nicht zu zweifeln, es muss also entweder das Moleculargewicht der Salze halbiert werden, wodurch man wieder in Conflict mit zahlreichen wohlconstatierten chemischen Thatsachen käme, oder aber man muss annehmen, dass die Salze in der wässrigen Lösung nicht mehr unzersetzt existieren, sondern in ihre Ionen gespalten sind. dass sie also eine mehr oder weniger weitgehende Dissociation erlitten haben. Da die angeführten Salze in wässrigen Lösungen sämmtlich den Strom leiten, so wären wir durch diese Beobachtung zu der Annahme von Arrhenius geführt.

Es ist eine alte Erfahrung, dass die Salze, welche in Wasser gelöst den Strom gut leiten, ihr Leitvermögen fast vollständig einbüßen, sowie man sie in Alkohol auflöst. Besteht nun, so müssen wir schließen, ein Causalnexus zwischen dem Leitvermögen und der Dissociation der in Wasser gelösten Molekeln, welche die abnorme Dampfdruckerniedrigung andeutet, so müssten die alkoholischen Lösungen wegen ihres sehr viel geringeren Leitvermögens, also auch der sehr viel weniger vorgeschrittenen Dissociation der gelösten Molekeln angenähert die normale Dampfdruckerniedrigung zeigen. Das ist nun auch in der That der Fall. Raoult fand für die alkoholischen Lösungen der nachbenannten Salze folgende moleculare Dampfdruckerniedrigungen:

	k	k′		k	k′
$Na\,Cl\,O_4$	0·45	—	$K\,Cy\,S$	0·48	0·327
$K\,C_2\,H_3\,O_2$	0·46	0·326	$Ca\,(N\,O_3)_2$	0·46	0·432
$Na\,C_2\,H_5\,O$	0·48	—	$Ca\,Cl_2$	0·46	0·423
$Li\,Cl$	0·48	0·359	$Hg\,Cy_2$	0·50	—
$Li\,Br$	0·48	0·367			

Unter k sind die molecularen Dampfdruckerniedrigungen der alkoholischen, unter k′ die der wässrigen Lösungen derselben Salze nach den Bestimmungen von Tammann verzeichnet. Während die ersten dem normalen Werte (0·46) sehr nahe liegen, ergeben sich die letzteren wieder bedeutend größer als der normale Wert (0·18). Unsere Schlüsse sind also durch die Erfahrung jedenfalls bestätigt worden.

Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels. Zu ganz denselben Schlüssen führt eine Gesetzmäßigkeit, die ebenfalls unschwer aus der Gleichgewichtsbedingung von Planck hergeleitet werden kann.

Wir nehmen wieder an, dass wir es mit einer verdünnten Lösung zu thun haben, die auf „n" Molekeln des Lösungsmittels „n_1" Molekeln der gelösten Substanz enthält, und aus welcher sich „n′" Molekeln des Lösungsmittels im festen Zustande ausgeschieden haben. Die betreffenden Concentrationen sind dann wieder:

$$C = \frac{n}{n + n_1}, \quad C_1 = \frac{n_1}{n + n_1}, \quad C' = 1$$

da das ausgefrorene Lösungsmittel gleichfalls ein System für sich bildet. Demnach führt unsere Gleichgewichtsbedingung für den Fall, dass sich eine Molekel des Lösungsmittels im festen Zustande ausscheidet, zu der Beziehung:

$$-\log. C = \frac{n_1}{n} = \varphi' - \varphi$$

woraus wieder hervorgeht, dass für das eine Lösungsmittel ($n_1 = o$):

$$\varphi' = \varphi$$

sein muss, wenn Gleichgewicht bestehen soll. Wir können nun setzen:

$$\varphi = \varphi_0 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_0 \left(T - T_0\right)$$

$$\varphi' = \varphi'_0 + \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial T}\right)_0 \left(T - T_0\right)$$

wo T den Gefrierpunkt der Lösung, T_0 den des reinen Lösungsmittels in absoluten Graden bezeichnet. Demnach erhalten wir, da $\varphi'_0 = \varphi_0$ sein muss:

$$\varphi' - \varphi = \left(T - T_0\right) \left\{\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial T}\right)_0 - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_0\right\}$$

Nun ist aber offenbar:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_0 = \frac{\partial}{\partial T}\left(s_0 - \frac{u_0 + p v_0}{T}\right) = \frac{u_0 + p v_0}{T_0^2}$$

so dass wir erhalten:

$$\varphi' - \varphi = \left(T - T_0\right) \left\{\frac{u'_0 - u_0 + p\,(v'_0 - v_0)}{T_0^2}\right\}$$

Der Zähler des Klammerausdruckes giebt die Summe der Energieänderung und der geleisteten äußeren Arbeit bei dem Übergange einer Molekel des flüssigen Lösungsmittels in den festen Zustand, ist also nach dem ersten Hauptsatze der Thermodynamik gleich der in mechanischem Maße gemessenen Wärmemenge, welche bei diesem Übergange absorbiert wird, d. h. gleich der latenten Schmelzwärme einer Molekel des Lösungsmittels. Bezeichnen wir die letztere mit Q_0, so ergiebt sich:

$$\frac{n_1}{n} = Q_0 \frac{T - T_0}{T_0^2}$$

Wir sehen also, dass die Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels in derselben Weise wie dessen Dampfdruckerniedrigung zur Bestimmung des Moleculargewichtes der gelösten Substanz benützt werden kann. Führt man sowohl für das Moleculargewicht wie für die Schmelzwärme die gewöhnlichen Einheiten ein, so erhält man:

$$M = 0{\cdot}02 \frac{T_0^2}{Q_0}$$

wenn M die moleculare Gefrierpunktserniedrigung der jeweiligen Lösung bezeichnet.

J. van t'Hoff, der dieselbe Formel auf einem wesentlich verschiedenen Wege abgeleitet hatte, berechnete mit Hilfe derselben aus den bekannten Schmelzwärmen die moleculare Gefrierpunktserniedrigung für einige Lösungsmittel und verglich sie mit den durch kryoskopische Beobachtungen ermittelten. Es ergab sich eine außerordentlich befriedigende Übereinstimmung:

	T_0	Q_0	$0{\cdot}02\,\frac{T_0^2}{Q_0}$	M
Wasser . . .	273	79	18·9	18·5
Essigsäure . .	290	43·2	38·8	39·6
Ameisensäure .	281·5	55·6	28·4	27·7
Benzol	277·9	29·1	53·0	50·0
Nitrobenzol .	278·3	22·3	69·5	70·7

Es ist selbstverständlich, dass diese Formel auch umgekehrt dazu benützt werden kann, um aus der durch kryoskopische Beobachtungen ermittelten molecularen Gefrierpunktserniedrigung die latente Schmelzwärme des jeweiligen Lösungsmittels zu berechnen. In der That hatte J. van t'Hoff aus der von Raoult bestimmten molecularen Gefrierpunktserniedrigung des Nitrobenzol die latente Schmelzwärme dieser Substanz zu 22·1 cal. berechnet, während eine später ausgeführte directe Messung von Pettersen 22·3 cal. ergab.

Die Formel ist im weitesten Umfange von Eykmann geprüft und bestätigt worden.

Die Möglichkeit, mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung die Moleculargewichte der gelösten Substanzen zu bestimmen, war schon auf rein empirischem Wege von Raoult erkannt worden, lange ehe van t'Hoff und Planck dieser wichtigen Entdeckung durch thermodynamische Betrachtungen eine theoretische Grundlage gaben.

Es muss nach dieser Formel für wässrige Lösungen:

$$\frac{M}{18{\cdot}5} = 1$$

sein, eine Beziehung, die sich in der That für eine große Anzahl von Substanzen bestätigte, während andere Verbindungen ganz wie bei der Dampfdruckerniedrigung abwichen. van t'Hoff war zunächst geneigt, dieses Nichtübereinstimmen durch die Annahme zu erklären, die rechte Seite der obigen Gleichung sei nicht gleich 1, sondern habe einen mit der Zusammensetzung der jeweiligen Substanz veränderlichen Wert i. Allein Arrhenius hob hervor, dass es nur die Elektrolyte waren, welche dem Raoult'schen Gesetze nicht gehorchten, und dass diese Abweichungen in der elektrolytischen Dissociation, der die Molekeln dieser Substanzen unterliegen, ihren Grund haben. Das van t'Hoff'sche i konnte nach dieser Betrachtungsweise nichts anderes sein, als die Summe der Anzahl der unzersetzten Molekeln und der freien Ionen dividiert durch die Anzahl

der überhaupt vorhandenen Molekeln. Bezeichnen wir die Anzahl der inactiven Molekeln mit „m", die der activen, d. h. in ihre Ionen gespaltenen mit „n", mit „k" die Anzahl der Ionen, in die jede dieser Molekeln zerfällt, so muss:

$$i = \frac{m + kn}{m + n}$$

sein. Für Nichtleiter (n = o) wird i gleich 1, für Leiter hingegen muss es größer als 1 sein. Die Richtigkeit dieser Anschauung kann direct durch das Experiment geprüft werden. Der aus dem Leitvermögen berechnete Activitätscoefficient ist

$$\alpha = \frac{n}{m + n}$$

wir erhalten mithin:

$$i = 1 + (k - 1)\,\alpha$$

Arrhenius erwies nun zunächst, dass für alle schlechten Leiter der Elektricität das i gleich 1 ist:

	$i = \frac{t}{18{\cdot}5}$	$i = 1 + (k - 1)\,\alpha$
Methylalkohol	0·94	1·00
Äthylalkohol	0·94	1·00
Glycerin	0·92	1·00

etc.

Für alle Leiter hingegen ist i größer als 1, und zwar ergiebt sich das aus dem Leitungsvermögen berechnete i ($i_{ber.}$) sehr angenähert gleich dem aus den Gefrierpunktserniedrigungen hergeleiteten ($i_{beob.}$)

	$\frac{i_{beob.}}{i_{ber.}}$
$Li\,OH$	1·04
$C_4\,H_4\,O_2$	1·04
$C_4\,H_8\,O_2$	1·03
$H_3\,PO_4$	1·05
$H_2\,SO_3$	1·12
$H\,JO_3$	0·95
$H_3\,PO_3$	1·02
$C_2\,H_2\,O_4$	1·05
$Na\,Cl$	1·07
$Li\,Cl$	1·08
$Ag\,NO_3$	1·09
$K_2\,SO_4$	1·09
$Na_2\,SO_4$	1·07
$Ca\,Cl_2$	1·09
$Sr\,Cl_2$	1·12
$Ca\,(NO_3)_2$	1·06
$Mg\,Cl_2$	1·12
$Cu\,Cl_2$	1·07
$Cd\,J_2$	1·02
$Mg\,SO_4$	0·95
$Zn\,SO_4$	0·93
$Cu\,SO_4$	0·95
$Cd\,SO_4$	0·99

Der Quotient der beiden Werte von i entfernt sich also in keinem Falle weit von der Einheit. Selbst bei Salzen mit stark ansteigender Gefrierpunkterniedrigung wie Cadmiumjodid, wo offenbar die in concen-

trierteren Lösungen vorhandenen Molecularaggregate den Gefrierpunkt herabdrücken, näherte sich der besagte Quotient bei großer Verdünnung dem Werte 1.

J. van t'Hoff und Reicher haben dieselbe Frage später noch einmal aufgenommen. Sie bestimmten das Leitvermögen einer Reihe von Salzlösungen und verglichen den aus demselben sich ergebenden Dissociationszustand mit dem, welchen die neueren Messungen von Arrhenius über den Gefrierpunkt derselben Lösungen wahrscheinlich machte. Bezeichnet man die bei unendlicher Verdünnung bestehende Leitfähigkeit mit $\lambda\infty$, mit λ die bei einer beliebigen Verdünnung, so ist:

$$100 \frac{\lambda\infty - \lambda}{\lambda\infty} + 100\,k \frac{\lambda}{\lambda\infty} = A$$

nach der Arrhenius'schen Theorie die Anzahl der nicht dissociierten Molekeln, vermehrt durch die Anzahl der in der Lösung vorhandenen Ionen, beides bezogen auf 100 Molekeln, wenn jede Molekel in k Ionen zerfällt. Vergleicht man diese Werte mit denen, die sich aus den Bestimmungen des Gefrierpunktes nach Arrhenius ergeben, so erhält man:

	Concentration in Äquivalenten	A Arrhenius	A van t'Hoff und Reicher
$Ca\,N_2\,O_6$ . . .	0·128	250	250
	0·215	245	240
	0·358	242	231
$Mg\,SO_4$ . . .	0·128	137	144
	0·318	122	136
	0·796	107	129
Li Cl	0·099	194	185
	0·165	194	182
$Sr\,Cl_2$	0·086	284	262
	0·214	259	248
$Mg\,Cl_2$	0·106	271	257
	0·266	266	242
$Ca\,Cl_2$	0·095	274	251
	0·238	262	234
$Cu\,Cl_2$ . . .	0·075	271	257
	0·188	256	241

Die Übereinstimmung der beiden Zahlenreihen ist keine überaus glänzende, reicht aber vollständig aus, um die Berechtigung der von Arrhenius zur Erklärung der anormalen Gefrierpunktserniedrigungen aufgestellten Annahme zu erweisen.

In neuester Zeit hat Harry C. Jones mit äußerster Sorgfalt die Gefrierpunktserniedrigungen in sehr verdünnten Salzlösungen ermittelt und die daraus berechneten Dissociationswerte (J) mit den aus dem Leitvermögen derselben Lösungen deducierten (K) verglichen. Er fand z. B.:

n	Na Cl		NH_4 Cl		K Cl	
	K	J	K	J	K	J
0·001	98·0	98·4	97·9	101·0	98·0	101·0
0·01	93·5	90·7	94·0	91·0	94·2	90·7
0·1	84·1	83·5	85·2	83·6	86·0	83·4
	K_2 SO_4		Ba Cl_2		Mg SO_4	
	K	J	K	J	K	J
0·002	92·2	94·1	93·9	94·1	83·4	80·0
0·006	88·3	90·8	90·1	91·8	73·2	74·9
0·01	85·8	88·2	87·9	88·4	67·7	70·0
0·03	78·7	82·0	82·1	83·7	55·6	60·0
0·05	74·9	79·1	79·0	81·8	50·4	54·8
0·1	70·1	72·0	75·3	76·8	44·9	38·9

Neuere Messungen von Jones ergaben für den Dissociationszustand der Säuren verglichen mit dem aus dem Leitvermögen nach Kohlrausch abgeleiteten Werten:

n	H Cl		H NO_3	
	K	J	K	J
0·002	100	98·4	100	98·4
0·01	98·9	95·8	98·5	96·8
0·1	93·9	88·6	93·5	87·8

sowie für Kali- und Natronhydrat:

n	K H O		Na H O	
	K	J	K	J
0·002	100	98·4	98·9	98·4
0·01	99·2	93·7	99·5	93·7
0·1	92·8	83·1	90·4	88·4

Die Übereinstimmung zwischen den beiden Zahlenreihen ist als eine befriedigende zu bezeichnen. Der Umstand, dass die aus der Gefrierpunktserniedrigung abgeleiteten Werte für den Dissociationsgrad etwas kleiner ausfallen als die aus dem Leitvermögen hergeleiteten, dürfte darin seinen Grund haben, dass erstens die Gefrierpunktsbestimmungen mit kleinen Fehlern behaftet sind, zweitens aber auch, dass die von Kohlrausch angenommenen Werte für das der unendlichen Verdünnung entsprechende Leitvermögen noch etwas zu klein sind.

Wenn auch die bisher besprochenen Untersuchungen im wesentlichen eine Bestätigung der Folgerungen der Dissociationstheorie erbrachten, so war die Übereinstimmung zwischen dem aus der Gefrierpunktserniedrigung berechneten Dissociationsgrad und dem aus dem Leitvermögen abgeleiteten doch immer nur eine angenäherte. Neuere Untersuchungen von Mejer Wildermann mit einer wesentlich verbesserten Methode der Gefrierpunktsbestimmung gaben für sehr verdünnte Lösungen eine nahezu vollständige Übereinstimmung zwischen den aus der Gefrierpunktserniedrigung und den aus dem Leitvermögen abgeleiteten Dissociationsgraden.

Wildermann wies zunächst nach, dass sich für die verdünnten Lösungen von Nichtelektrolyten die van t'Hoff'sche Constante ergiebt.

Bezeichnen wir mit „m" die in einem Liter der Lösung enthaltene Anzahl der Molekeln, mit „β" die van t'Hoff'sche Constante, so erhalten wir nach den Messungen von Wildermann folgende Werte:

Rohrzucker

m	β
0·019344	18·45
0·03164	18·64
0·04344	18·43
0·05477	18·56
0·06565	18·73
0·07609	18·83
0·08612	18·90

Harnstoff

m	β
0·001813	18·56
0·00905	19·58
0·02341	18·61
0·04351	19·18
0·07803	19·24
0·1112	19·47

Alkohol

m	β
0·00645	18·69
0·01930	18·08
0·04495	18·21
0·09582	18·33
0·1459	18·40

Für die verdünnten Lösungen einiger Elektrolyte ergeben sich folgende Werte für den Dissociationsgrad, wenn „m" wieder die Anzahl der in einem Liter enthaltenen Molekeln, β_1 den Dissociationsgrad gemäß der Gefrierpunktserniedrigung, β_2 denselben gemäß dem von Kohlrausch ermittelten Leitvermögen bezeichnet:

Schwefelsäure

m	β_1	β_2
0·008329	72·8	77·2
0·00456	77·7	81·3
0·1436	53·2	53·34
0·18645	52·1	51·82
0·009711	91·7	93·4
0·01934	89·5	91·6
0·03845	88·9	89·1
0·07606	84·8	87·5

Trichloressigsäure

m	β_1	β_2
0·005132	97·3	96·9
0·010182	92·6	94·1
0·017636	87·9	92·1
0·029761	88·2	90·2

Dichloressigsäure

m	β_1	β_2
0·002573	93·4	95·6
0·005125	88·0	91·3
0·010230	82·3	84·3
0·015294	73·7	80·6
0·02032	69·2	73·1
0·027551	66·3	70·1

o-Nitrobenzoesäure

m	β_1	β_2
0·006169	61·4	62·8
0·008318	58·1	56·3

Die Übereinstimmung zwischen den auf verschiedenem Wege berechneten Dissociationsgraden ist so gut, als man sie nur erwarten konnte. Die aus dem Leitvermögen berechneten Dissociationsgrade sind durchweg etwas größer als die aus der Gefrierpunktserniedrigung deducierten. Es ist zu erwarten, dass Bestimmungen des Leitvermögens bei 0° auch diese kleinen Abweichungen zum Verschwinden bringen werden.

Die zuerst von Arrhenius aufgefundene Beziehung zwischen Gefrierpunktserniedrigung und Leitvermögen kann unter Umständen für die Bestimmung des Moleculargewichtes eines gelösten Salzes von entscheidender Bedeutung sein.

So war es z. B. von theoretischem Interesse festzustellen, ob dem bei der Elektrolyse gesättigter Lösungen von Kaliumbisulfat entstehendem überschwefelsauren Kali die Formel $K S O_4$ oder $K_2 S_2 O_8$ zukomme, ob also das Moleculargewicht des Salzes 135 oder 270 betrage. Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung allein führte nicht zum Ziele, da dieselbe nach den auf meine Veranlassung ausgeführten Messungen von G. Moeller zu den Werten:

99·135 bis 107·74

führten, die bei Berücksichtigung des partiellen Zerfalles des Salzes in Ionen mit beiden Formeln gleich verträglich waren. Die Entscheidung war erst mit Hilfe der Bestimmung des molecularen Leitvermögens des betreffenden Salzes zu erbringen. Setzte man den auf eine Verdünnung von 1024 Litern bezüglichen Wert als das unendlicher Verdünnung entsprechende Leitvermögen an, so ergab sich der Wert:

$$i = 1 + (k - 1)\,\alpha$$

je nachdem man den Zerfall in zwei (i_1) oder in drei Ionen (i_2), also die einfache oder die doppelte Formel für das Salz annahm:

i_1	i_Δ	i_2	i_Δ
1·8102	1·3131	2·6204	2·6262
1·7905	1·2758	2·5810	2·5516
1·7522	1·2589	2·5044	2·5178
1·8700	1·3648	2·7400	2·7296

Unter i_Δ sind die aus den Gefrierpunktserniedrigungen derselben Lösungen hergeleiteten Werte für i zusammengestellt. Die beiden auf verschiedenen Wegen abgeleiteten Werte stimmen nur unter Annahme der doppelten Formel mit einander überein.

Vergleich des nach verschiedenen Methoden ermittelten Dissociationsgrades. Es ist möglich, die bisherigen Folgerungen für einige Salze in außerordentlich vollständiger Weise zu prüfen, da für die Lösungen derselben sowohl die Erniedrigungen des Gefrierpunktes und der Dampfspannung, als auch das moleculare Leitvermögen bekannt sind. So ergeben sich nach Schlamp für die wässrigen Lösungen der nachbenannten Salze die folgenden Werte für i, wo:

i_1 aus der Gefrierpunktserniedrigung
i_2 aus der Dampfspannungserniedrigung
i_3 aus der Siedepunktserhöhung
i_4 aus dem Leitvermögen

berechnet ist. Unter p ist der procentische Salzgehalt der jeweiligen Lösungen angegeben:

Lithiumchlorid:

p	i_1	i_2	i_3	i_4
1·17	1·95	—	—	1·75
2·00	2·00	1·85	1·72	1·70
4·38	—	1·93	1·78	1·61

Natriumjodid:

p	i_2	i_3	i_4
6·38	1·76	1·86	1·74
16·18	1·99	2·01	1·70

Kaliumjodid:

p	i_2	i_3	i_4
7·85	1·85	1·90	1·79
15·56	1·90	1·87	1·78

Natriumbromid:

p	i_2	i_3	i_4
4·30	1·84	1·79	—
11·06	2·00	1·88	1·61

Die nach den verschiedenen Methoden berechneten Werte von i stimmen also ziemlich angenähert unter einander überein.

Osmotischer Druck. Auf eine merkwürdige Folgerung des Entropiegesetzes müssen wir hier umsomehr hinweisen, als wir den aus diesen Betrachtungen erfließenden Begriff in der Folge mehrfach zu benützen haben werden.

Suchen wir die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen einer Lösung und dem reinen Lösungsmittel für den Fall, dass beide durch eine sogenannte halbdurchlässige Wand von einander getrennt sind, d. h. durch eine Wand, die wohl den Molekeln des Lösungsmittels, nicht aber den der gelösten Substanz Durchgang gestattet. Die Lösung enthalte wieder „n" Molekeln des Lösungsmittels, sowie „n_1" Molekeln der gelösten Substanz, während sich jenseits der halbdurchlässigen Wand „n'" Molekeln des reinen Lösungsmittels befinden mögen. Es beträgt dann die Concentration des Lösungsmittels beziehlich der gelösten Substanz in der Lösung:

$$C = \frac{n}{n + n_1}, \text{ bez. } C_1 = \frac{n_1}{n + n_1}$$

und die des reinen Lösungsmittels jenseits der Wand:

$$C' = 1$$

Für die Diffusion einer Molekel des Lösungsmittels aus der Lösung in das reine Lösungsmittel ergiebt sich demnach die Gleichgewichtsbedingung:

$$-\log. C = \frac{n_1}{n} = \varphi' - \varphi$$

φ' sowohl wie φ beziehen sich auf das Lösungsmittel, das aber in den beiden Phasen, um die es sich hier handelt, unter verschiedenem Drucke steht. Wir können für constante Temperatur setzen:

$$\varphi' = \varphi + (p' - p) \frac{\partial \varphi}{\partial p} = \varphi - (p' - p) \frac{v}{T}$$

so dass wir erhalten:

$$p - p' = \frac{n_1}{n} \frac{T}{v}$$

oder wenn wir mit V das Gesammtvolum des Lösungsmittels bezeichnen:

$$p - p' = n_1 \frac{T}{V}$$

$p - p'$ ist nun das, was J. van t'Hoff den osmotischen Druck der gelösten Substanz genannt hat. Bezeichnen wir denselben mit P, so erhalten wir:

$$PV = n_1 T$$

d. h. das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz.

Aus dieser Gleichung geht zunächst hervor, dass bei constanter Temperatur der osmotische Druck der Concentration der Lösung proportional sein muss. Pfeffer, welcher entdeckte, dass die Niederschlagsmembranen von Ferrocyankupfer für zahlreiche Substanzen halbdurchlässig sind, fand für den osmotischen Druck verschieden concentrierter Zuckerlösungen:

C	P	$\frac{P}{C}$
1%	535 Mm	535
2%	1016 „	508
2·74%	1518 „	554
4%	2082 „	521
6%	3075 „	513

Es folgt ferner aus unserer Formel, dass der osmotische Druck jeder gelösten Substanz gleich sein muss dem Drucke, den dieselbe Substanz bei gleicher Raumerfüllung im gasförmigen Zustande ausüben würde.

Um also beispielsweise den osmotischen Druck in einer einprocentigen Zuckerlösung zu berechnen, haben wir folgende Überlegung anzustellen. Die Zuckerlösung enthält 1 gr Zucker in 100·6 Cm^3 der Lösung. Nun enthalten nach dem Avogadro'schen Gesetze gleiche Gasvolumina bei gleichem Drucke und bei gleicher Temperatur gleich viele Molekeln; es müssen mithin 342 gr Zuckerdampf bei gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen denselben Raum ausfüllen wie 2 gr Wasserstoff. Die Aufgabe

besteht also darin, den Druck zu berechnen, den $\frac{2}{342}$ Gramm Wasserstoff bei gleicher Raumerfüllung ausüben würden. Bei 0° C. üben 0·08956 gr Wasserstoff bei einem Liter Raumerfüllung den Druck einer Atmosphäre aus. Würden wir dieselbe Wasserstoffmenge auf 0·1006 Liter zusammenpressen, so betrüge der Druck:

$$\frac{1}{0\cdot1006} = 9\cdot94 \text{ Atm.}$$

Der von $\frac{2}{342}$ gr Wasserstoff bei derselben Raumerfüllung von 0° C. ausgeübte Druck beträgt mithin:

$$\frac{9\cdot94 \times 2}{0\cdot08956 \times 342} = 0\cdot649 \text{ Atm.}$$

bei der Temperatur des schmelzenden Eises, und:

$$0\cdot649\ (1 + 0\cdot00367\ t) \text{ Atm.}$$

bei der Temperatur t° C. Pfeffer fand in der That bei den verschiedenen unter t verzeichneten Temperaturen folgende Werte für den osmotischen Druck:

t	P	0·649 (1 + 0·00367 t)
6·8	0·664	0·674
13·7	0·691	0·681
22	0·721	0·701
32	0·716	0·725
36	0·746	0·735

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten ist eine vollkommen befriedigende.

Es liegt auf der Hand, dass der osmotische Druck gelöster Elektrolyte wegen der partiellen Dissociation Abweichungen von dem theoretischen Werte zeigen muss. Die Beobachtungen in dieser Richtung sind zu wenig zahlreich und namentlich wegen der nicht ausnahmslos erfüllten Bedingung der Halbdurchlässigkeit der benützten Membranen zu wenig verlässlich, um hier besprochen werden zu können. Die directe Messung des osmotischen Druckes ist von ganz hervorragendem theoretischen Interesse, praktisch wird man die Berechnung desselben aus der relativen Dampfdruckserniedrigung oder aus der Gefrierpunktserniedrigung immer vorziehen. Es bestehen nach unseren obigen Ableitungen die Beziehungen:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{p_0 - p}{p_0} = (T - T_0)\frac{Q_0}{T_0^2} = P\frac{v}{T}$$

wodurch der osmotische Druck mit den viel leichter zu bestimmenden Dampfdruck- und Gefrierpunktserniedrigungen in Beziehung gesetzt wird.

Additive Eigenschaften. Soviel werden die bisherigen Betrachtungen jedenfalls erwiesen haben, dass die von Arrhenius aufgestellte Theorie nicht in die Kategorie mehr oder weniger geistreicher Phantasiegebilde gehört, sondern dass sehr gewichtige Thatsachen zu ihren Gunsten sprechen.

Wir haben also dieser Theorie gemäß in einer Lösung von Kochsalz, um ein Beispiel anzuführen, neben den unzersetzten Molekeln des Salzes freie Chlor- und Natriumionen als vorhanden zu betrachten. Man möchte hier zunächst den Einwand erheben, dass die Natriumionen auf das Wasser unter Bildung von Wasserstoff und Natriumhydroxyd einwirken müssten. Dem gegenüber ist geltend zu machen, dass die Natriumionen mit ihren enormen elektrostatischen Ladungen wesentlich andere chemische Eigenschaften haben müssen als die elektrisch neutralen Natriummolekeln. Dieselben elektrostatischen Ladungen bedingen auch, dass die Ionen nicht wie die elektrisch neutralen Producte der gewöhnlichen Dissociation durch mechanische Mittel, wie Diffusion u. dgl. m., räumlich von einander getrennt werden können.

Arrhenius hat ferner darauf hingewiesen, dass die Beobachtungen, denen zufolge die meisten Eigenschaften der Salzlösungen additiv sind, sehr zugunsten seiner Theorie sprechen.

Dass das Leitvermögen der aufgelösten Salze sich als die Summe der Beweglichkeiten der beiden Ionen auffassen lässt, haben Kohlrausch und Ostwald unzweifelhaft nachgewiesen. Die Thatsache, auf die wir schon früher hingewiesen haben, dass das Gesetz von Kohlrausch nur in sehr verdünnten Lösungen mit voller Schärfe zutrifft, würde durch die Theorie von Arrhenius ihre einfache und zureichende Erklärung finden. Denn da nur der in seine Ionen zerfallene Antheil des Salzes an der Stromleitung theilnimmt, so wird das moleculare Leitvermögen gegeben durch die Formel:

$$\lambda = \alpha\ (u + v)$$

Vergleicht man also Salze von annähernd gleichem Dissociationszustande, so wird man auch für die Beweglichkeiten der Ionen annähernd constante Werte erhalten. Sind aber die Salze nicht gleich stark dissociiert, so ergeben sich Abweichungen, und zwar werden sich aus den Leitvermögen der schwächer dissociierten Salze scheinbar kleinere Beweglichkeiten der Ionen berechnen. Wir sahen früher, dass den Kationen Kalium, Natrium, Lithium, in ihren Verbindungen mit mehrwertigen Anionen scheinbar kleinere Beweglichkeiten zukommen als in ihren Verbindungen mit einwertigen Anionen. Demgemäß müssen die Sulfate, Phosphate u. s. w. schwächer dissociiert sein als die Chloride und die Bromide. Das haben die Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigungen auch in der That ergeben. Das scheinbare Sinken der Beweglichkeiten der Ionen ein und desselben Salzes mit steigender Concentration wäre auf das erfahrungsgemäß bestehende Zurückgehen der Dissociation in concentrierteren Lösungen zu schieben. Streng giltig kann das Gesetz überhaupt nur für vollständig dissociierte, also in unendlich verdünnter Lösung befindliche Elektrolyte sein.

Zu den additiven Eigenschaften gehören ferner die Neutralisations-

wärmen der gelösten Säuren und Basen, die unabhängig von der chemischen Natur der gelösten Säure und Basis, um constante Werte von einander differieren. Vom Standpunkte der Arrhenius'schen Theorie aus würde bei der Neutralisation gut leitender, also nahezu vollständig dissociierter Säuren und Basen die Bildung des nicht dissociierten Wassers aus Wasserstoff- und Hydroxylionen, die ersteren von der Säure, die letzteren von der Basis herrührend, der einzige Vorgang sein, der eine messbare Wärmetönung bedingt, denn die Bildung des Salzes könnte nicht wesentlich zu der Wärmeentwicklung beitragen, da dasselbe vollständig in seine Ionen zerfällt. Dadurch würde sich auch die von zahlreichen Thermochemikern constatierte Thatsache erklären, dass die stärkeren Säuren und Basen alle sehr angenähert dieselbe Neutralisationswärme haben, die die Bildungswärme des Wassers aus Wasserstoff- und Hydroxylionen geben würde. Wir werden in einem anderen Zusammenhange eine merkwürdige Bestätigung dieser Folgerung kennen lernen.

Bei der Neutralisation schwacher Säuren und Basen zu vollständig dissociierten Salzen, wo die Neutralisationswärme die der vollständigen Dissociation der Säure und der Basis entsprechende Wärmetönung enthält, müssen sich abweichende Werte für die ersteren ergeben und dieselben werden auch nicht mehr streng additiv sein. Beides ist von Thomsen in zahlreichen Fällen beobachtet worden.

Zu den additiven Eigenschaften der gelösten Salze gehören ferner das moleculare Brechungsvermögen, die moleculare Drehung der Polarisationsebene u. dgl. m.

Die Frage ist nur, ob aus der additiven Natur der meisten Eigenschaften gelöster Elektrolyte auf eine Dissociation derselben in ihre Ionen geschlossen werden kann. Dieselbe spricht nicht dagegen, ein positives Argument für die Dissociation ist daraus aber nicht zu gewinnen. Wir kennen eine ganze Reihe sehr angenähert additiver Eigenschaften für starre Körper und flüssige Nichtleiter — es sei nur an die Molecularwärme und das Brechungsvermögen für die Strahlen des sichtbaren Spectrums erinnert — die jedenfalls nur in sehr untergeordnetem Maße dissociiert sind. Ja noch mehr, die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene durch gelöste Elektrolyte ist additiv und hat doch mit der Dissociation derselben gar nichts zu schaffen.

Ostwalds Regel für die Zunahme des Leitvermögens mit steigender Verdünnung. Es wurde früher darauf hingewiesen, dass die Salze mehrbasischer Säuren in concentrierteren Lösungen schwächer dissociiert sind als die Salze der einbasischen Säuren. Es muss demnach das Leitvermögen der ersteren mit steigender Verdünnung schneller zunehmen als das der letzteren. Dieser zuerst von Ostwald gezogene Schluss ist durch zahlreiche Experimentaldaten, die theils von ihm, theils von seinen Schülern herrühren, bestätigt worden. Die Chemie wurde dadurch um eine wertvolle

Methode bereichert, um die oft streitige und auf chemischem Wege schwer zu ermittelnde Basicität der Säuren festzustellen. Es liegt auf der Hand, dass man nur die auf äquivalente Mengen der Elektrolyte bezüglichen Leitvermögen im vorliegenden Falle mit einander vergleichen darf.

Betrachten wir zunächst das Ansteigen des molecularen Leitvermögens innerhalb des Verdünnungsintervalles v = 32 bis v = 1024 Litern für die Natriumsalze einbasischer Säuren, so finden wir:

	v	λ	Δ
Na Cl	32	104·0	15·5
	1024	119·5	
Na Br	32	105·3	15·6
	1024	120·9	
Na J	32	103·1	17
	1024	120·1	
$Na\,NO_3$	32	99·0	14·7
	1024	113·7	
$Na\,ClO_3$	32	92·7	13·9
	1024	106·6	
$Na\,ClO_4$	32	102·6	14·1
	1024	116·1	
$(CH_3)\,Na\,SO_4$ ..	32	79·6	10·8
	1024	91·4	
$(C_2H_5)\,Na\,SO_4$.	32	77·2	10·3
	1024	87·5	
$(C_3H_7)\,Na\,SO_4$.	32	71·0	12·1
	1024	83·1	
$(C_4H_9)\,Na\,SO_4$.	32	67·2	11·9
	1024	79·1	

Für die Salze zweibasischer Säuren ist, worauf schon Kohlrausch hingewiesen hatte, das Gefälle des Leitvermögens ein bedeutend größeres. So fand Ostwald:

	v	λ	Δ
$^1/_2\,Na_2\,SO_4$ ...	32	94·7	25·4.
	1024	120·1	
$^1/_2\,Na_2\,C_2\,O_4$ ..	32	93·0	22·4
	1024	115·4	
$^1/_2\,Na_2\,Se\,O_4$ ..	32	92·7	22·5
	1024	115·2	
$^1/_2\,Na_2\,S_2\,O_4$ ..	32	108·7	23·7
	1024	132·4	

Während die Differenz Δ für die zuerst angeführten einbasischen Säuren 10—13 beträgt, sehen wir, dass dieselbe Differenz für die Salze der zweibasischen Säuren nahezu den doppelten Wert erhält. Nebenbei

bemerkt, wird die Unterschwefelsäure, trotzdem sie keine sauren Salze bildet, durch ihr Verhalten dem Strome gegenüber als zweibasische Säure charakterisiert.

Der Gedanke lag nahe, zu untersuchen, ob diese Gesetzmäßigkeit sich auch für Säuren von noch höherer Basicität bewahrheiten würde. Ausgedehnte Versuchsreihen von Ostwald und dessen Schüler Walden haben unzweifelhaft ergeben, dass hier in der That eine allgemein giltige Beziehung zu der Basicität der Säuren vorliegt. So fand Ostwald für die Natronsalze der nachbenannten Säuren folgende Differenzen:

	Δ
Citronensäure	27·7
Aconitsäure	27·8
Nicotinsäure	10·4
Chinolinsäure	19·8
Phenylpyridindicarbonsäure	18·1
Pyridindicarbonsäure	21·0
Pyridintricarbonsäure	29·4
Pyridintetracarbonsäure	40·4
Propargylentetracarbonsäure	41·8
Pyridinpentacarbonsäure	50·1

Für neutrales mellithsaures Natron fand Walden:

$$\Delta = 54$$

Schon Ostwald hatte durch Versuche mit dem Chlorid und dem Sulfat das Magnesium nachgewiesen, dass die Salze der zweisäurigen Basen einen doppelt so großen Wert für die Differenz Δ ergeben als die Natronsalze. Er fand:

	Δ
Magnesiumchlorid	22·6
Magnesiumsulfat	45·5

Walden fand für die Magnesiumsalze verschiedener Säuren die Ostwald'sche Gesetzmäßigkeit im wesentlichen bestätigt:

	Δ		Δ
Chlorid	18	Benzosulfonat	15
Bromid	18	Formiat	17·2
Picrat	16·2	Acetat	17·3
Nitrat	19·7	Propionat	17·5
Valerat	16·9	Butyrat	17·2
Kakodylat	20·10	Isobutyrat	16·6

Die absoluten Werte der Leitvermögen dieser Salze schwankten innerhalb sehr weiter Grenzen, während die Werte Δ untereinander und denen für die Natronsalze zweibasischer Säuren sehr angenähert gleich sind.

Für die Magnesiumsalze der zweibasischen Säuren stellte sich ein nahezu doppelt so großer Wert für das Δ heraus:

	Δ		Δ
Schwefelsäure	41·0	Bernsteinsäure	33·3
Selensäure	37·3	Fumarsäure	32·7
Chromsäure	35·9	Maleinsäure	38·7
Malonsäure	50·2	Mesakonsäure	30·2
Äpfelsäure	43·2	Itakonsäure	36·5
Weinsäure	38·3	Nitrophtalsäure	34·7

Auffallend ist es, dass, während das Salz der Buttersäure und der Isobuttersäure sehr angenähert gleiche Werte für Δ geben, die Salze sowohl der Fumarsäure und der Maleinsäure, als auch der Mesakonsäure und Itakonsäure verschiedene Werte für das Gefälle des Leitvermögens haben, wobei eine gewisse Analogie zwischen der Fumarsäure und der Mesakonsäure einerseits, der Maleinsäure und der Itakonsäure anderseits zu bestehen scheint.

Während die Salze der ein- und zweibasischen Säuren vollkommen die erwarteten Regelmäßigkeiten erkennen ließen, erwiesen sich die Magnesiumsalze der drei- und vierbasischen Säuren als anormal. So fand Walden für:

	Δ
Citronensäure	11·9
Aconitsäure	23·5
Ferrocyanwasserstoff	54·0

Das Verhalten der zuletzt genannten Säure ist um so auffallender, als ihr Kalisalz vollkommen den für das Gefälle erwarteten Wert zeigte:

$$\Delta = 44{\cdot}0$$

Im wesentlichen haben also diese Versuche erwiesen, dass die von Ostwald entdeckte Regelmäßigkeit keinem Zufalle, sondern einer tiefer liegenden Gesetzmäßigkeit zuzuschreiben ist.

Walden hat es nun unternommen, mit Hilfe dieser Regel die Basicität einiger Säuren zu bestimmen. Gleich im Anschlusse an das zuletzt erwähnte Salz untersuchte er die Lösung des Kalisalzes des Ferricyanwasserstoff: die Säure erwies sich als dreibasisch:

$$\Delta = 31{\cdot}7$$

Ebenso erwiesen sich die Thonerde und das Chromoxyd als dreisäurig, denn er fand:

	Δ
Aluminiumsulfat	52·5
Chromsulfat	56·8

Die Unterschwefelsäure charakterisierte er in Übereinstimmung mit Ostwald als eine zweibasische Säure, da er für das Bariumsalz das Gefälle:

$$\Delta = 45{\cdot}2$$

fand.

Die Salze der Orthophosphorsäure sowie der Orthoarsensäure zeigten ein analoges Verhalten, insofern nur die einbasischen Salze ($Na\ H_2\ PO_4$ und $Na\ H_2\ AsO_4$) sich bei den starken Verdünnungen als existenzfähig erwiesen, und zwar mit vollkommen normalem Gefälle:

	Δ
$Na\ H_2\ PO_4$	10·7
$Na\ H_2\ AsO_4$	11·0
$K\ H_2\ AsO_4$	11·6

Das Salz der Metaarsensäure ($K\ AsO_3$) zeigte dasselbe Gefälle:

$$\Delta = 11{\cdot}6$$

ebenso das der Pyroarsensäure ($Na_4\ As_2\ O_7$):

$$\Delta = 11{\cdot}6$$

so dass man annehmen darf, die beiden Salze verwandeln sich im Schoße der verdünnten Lösung in das Salz der Orthoarsensäure. Die übrigen Salze sowohl der Phosphorsäure als der Arsensäure lassen keine genaue Bestimmung zu, da das Leitvermögen continuierlich fällt, offenbar infolge einer progressiven Zersetzung der Salze in das einbasische Salz und freie Base.

Das Salz der metaarsenigen Säure zeigte das Verhalten, das dem Alkalisalz einer zweibasischen Säure zukommt: das Gefälle betrug 17·0. Der Säure muss daher die verdoppelte Formel:

$$H_2\ As\ O_4 = \begin{array}{l} As\ O - OH \\ | \\ As\ O - OH \end{array}$$

zugeschrieben werden. Bekanntlich hat Victor Meyer durch die Bestimmung der Dampfdichte für das Anhydrid gleichfalls nachgewiesen, dass demselben die doppelte Formel $As_4\ O_6$ zukommt.

Die Salze der Flusssäure charakterisieren dieselbe, wie zu erwarten war, als eine einbasische Säure:

	Δ
Natriumfluorid	10·3
Kaliumfluorid	10·2

Das sogenannte saure Fluorid existiert nicht, eine Lösung dieses Salzes leitet wie ein Gemenge von neutralem Salz und freier Säure.

Chlor-, Brom- und Jodsäure wurden als einbasische Säuren charakterisiert:

	Δ
Kaliumchlorat	10·2
Kaliumbromat	11·1
Kaliumjodat	11·1

Auch die Perjodsäure erwies sich als einbasisch:

	Δ
Natriumperjodat	10·4

und zwar verhält sich dieses Salz ganz wie das Kaliumperchlorat, für welches das Gefälle zu 11·5 bestimmt wurde.

Die sauren Salze der Überjodsäure zeigen durch ihr ganzes Verhalten einen ziemlich schnellen Zerfall in der Lösung an.

Auch für das schon früher erwähnte Kaliumpersulfat hat sich mit Hilfe dieser Ostwald'schen Regel das Moleculargewicht ermitteln lassen, wie Bredig und Moeller gezeigt haben. Nach den Messungen des letzteren beträgt die Zunahme des Leitvermögens bei dem Concentrationsgefälle $v = 32$ bis $v = 1021$ Liter:

$$\Delta = 23{\cdot}88$$

wodurch das Salz als das einer zweibasischen Säure charakterisiert ist.

Bredig fand ferner für die Chlorhydrate der einsäurigen Basen die Ostwald'sche Regel außerordentlich gut bestätigt:

	Δ
Methylamin	10·6
Äthylamin	11·4
Propylamin	11·3
Trimethylamin	11·9

etc.

Bei den Salzen mehrsäuriger Basen traten hingegen nicht selten bedeutende Abweichungen auf, die offenbar auf Dissociationsanomalien zurückzuführen sind.

Das Verdünnungsgesetz von Ostwald. Die Abhängigkeit des molecularen Leitvermögens von der Verdünnung der Lösung lässt sich, wie Ostwald gezeigt hat, durch ein außerordentlich einfaches Gesetz normieren.

Wir gehen wieder von unserer früher abgeleiteten Gleichgewichtsbedingung für eine verdünnte Lösung aus. Dieselbe lautet, wenn Druck und Temperatur als constant betrachtet werden:

$$C^{\nu} C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} C_3^{\nu_3} \ldots = \text{const.}$$

Betrachten wir die Lösung eines binären Elektrolyten, und setzen wir im Sinne der uns augenblicklich beschäftigenden Theorie voraus, dass derselbe einer mehr oder weniger weitgehenden Dissociation in seine Ionen verfallen ist, so ist die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen der unzersetzten Verbindung und ihren Ionen:

$$\frac{C_1}{C_2\, C_3} = \frac{C_1}{C_2^{\,2}} = \text{const.}$$

da die Concentration der Anionen und der Kationen offenbar gleich groß sein muss. Setzen wir für C_1 und C_2 ihre Werte:

$$C_1 = \frac{n_1}{n + n_1 + 2\,n_2},\quad C_2 = \frac{n_2}{n + n_1 + 2\,n_2}$$

ein, so erhalten wir:

$$\frac{n_1}{n_2^{\,2}}\,(n + n_1 + 2\,n_2) = \text{const.}$$

Da die Lösung als sehr verdünnt vorausgesetzt wird, so werden n_1 und $2\,n_2$ gegenüber n, d. h. gegenüber der Anzahl der vorhandenen

Wassermolekeln sehr klein sein. Wir können ferner das „n" dem Volum der Lösung proportional setzen, so dass wir erhalten:

$$\frac{n_1}{n_2^{\,2}}\, v = \text{const.}$$

Nun giebt nach der Arrhenius'schen Theorie die Leitfähigkeit ein directes Maß für die Dissociation. Setzen wir das unendlicher Verdünnung, also vollständiger Dissociation entsprechende Leitvermögen gleich $\lambda\infty$, das der augenblicklichen Verdünnung entsprechende gleich λ_v, so muss:

$$n_2 = \frac{\lambda_v}{\lambda\infty} \text{ und } n_1 = \frac{\lambda\infty - \lambda_v}{\lambda\infty}$$

sein. Wir erhalten demgemäß:

$$\frac{\lambda\infty\,(\lambda\infty - \lambda_v)}{\lambda^2_v}\, v = \text{const.}$$

Setzen wir:

$$\frac{\lambda_v}{\lambda\infty} = m, \text{ so wird}$$

$$\frac{m^2}{(1 - m)\, v} = \text{Const.}$$

Um diese zuerst von Ostwald abgeleitete Formel experimentell prüfen zu können, muss man also außer dem Leitvermögen bei der jeweiligen Verdünnung noch das bei unendlich großer Verdünnung kennen. Wie man diesen Wert für schwache Säuren, deren Dissociation selbst bei den äußersten Verdünnungen noch nicht weit vorgeschritten ist, auf rechnerischem Wege ermitteln kann, ist oben auseinandergesetzt worden.

Bei der Prüfung der Formel sind die starken Säuren von vornherein auszuschließen; denn einerseits deuten alle Erscheinungen darauf hin, dass sie schon bei mäßigen Verdünnungen dem Zustande vollständiger Dissociation in ihre Ionen sehr nahe sind, so dass die geringsten Fehler in der Bestimmung des Leitvermögens enorme Abweichungen der Constanten nach sich ziehen; anderseits aber ist es nicht sicher, ob die angenommene Proportionalität zwischen der Leitfähigkeit und dem Dissociationszustande eine vollkommene ist. Der dadurch begangene Fehler ist für wenig dissociierte Verbindungen gering, fällt aber für stärker dissociierte bedeutend ins Gewicht. Es hat denn auch Ostwald seine Formel nur für schwächere Säuren bestätigt gefunden. So fand er für Essigsäure:

v	λ_v	100 m	$\frac{m^2}{(1-m)\,v}\, 10^2$
4	2·566	0·712	0·1277
8	3·663	1·018	0·1306
16	5·184	1·440	0·1315
32	7·271	2·020	0·1289
64	10·240	2·840	0·1298
128	14·360	3·983	0·1292

v	λ_v	100 m	$\frac{m^2}{(1-m)\,v}\;10^2$
256	20·130	5·588	0·1292
512	28·130	7·810	0·1295
1024	39·280	10·910	0·1305

Für $\lambda\infty$ ist der Wert 360 in Rechnung gesetzt. Ebenso ergab sich für Orthooxysalicylsäure (1 . 2 . 3)

v	λ_v	100 m	$\frac{m^2}{(1-m)\,v}\;10^2$
64	84·06	24·00	11·85
128	112·3	32·07	11·82
256	146·7	41·86	11·78
512	186·4	53·13	11·77
1024	227·9	65·14	11·88
2048	260·2	76·10	11·86

Hier ist $\lambda\infty = 350$.

In gleicher Weise hat sich die Formel für eine große Anzahl von Säuren bestätigt, so dass an ihrer inneren Begründung nicht gezweifelt werden kann.

Aus der ersten Form der Ostwald'schen Gleichung:

$$\frac{\lambda\infty\,(\lambda\infty - \lambda_v)}{\lambda_v^2}\,v = \text{Const.}$$

folgt, da für schwächere Säuren:

$$\lambda\infty\,(\lambda\infty - \lambda_v)$$

sehr angenähert constant ist, dass:

$$\lambda_v^2 = v\,.\,\text{Const.}$$

sein muss, d. h. die Leitvermögen müssen den Quadratwurzeln der Volume proportional sein. Auch diese Folgerung steht mit der Erfahrung in vollkommener Übereinstimmung. Aus den obigen Daten für Essigsäure folgt:

$$\frac{2{\cdot}566}{5{\cdot}184} = \sqrt{\frac{4}{16}} = \frac{1}{2}$$

Das Leitvermögen für $v = 16$ sollte also 5·132 betragen, während 5·184, also ein nahe übereinstimmender Wert gefunden wurde.

Ebenso sollte:

$$\frac{2{\cdot}566}{10{\cdot}240} = \sqrt{\frac{4}{64}} = \frac{1}{4}$$

sein, eine Beziehung, die genau erfüllt sein würde, wenn für $v = 64$ die Leitfähigkeit 10·264 gefunden worden wäre.

Sucht man für die verschiedenen Säuren die Verdünnungen, bei welchen die auf den Maximalwert bezogenen Leitvermögen gleich groß sind, so findet man, da die Werte:

$$\frac{m^2}{1-m}$$

dieselben sein sollen:

$$c_1 : c_2 : c_3 : \text{——} = v_1 : v_2 : v_3 : \ldots .$$

d. h. die gesuchten Verdünnungen müssen in einem constanten, nur von der chemischen Natur der Elektrolyte abhängigen Verhältnisse zu einander stehen.

Auch diese Beziehung hat das ausgedehnte, von Ostwald erbrachte Beobachtungsmaterial vollkommen bestätigt. Ameisensäure und Buttersäure haben z. B. stets gleiches Leitvermögen, wenn die letztere sechszehnmal verdünnter ist als die erstere:

Ameisensäure		Buttersäure	
v	λ	v	λ
2	1·76	32	1·81
4	2·47	64	2·56
8	3·43	128	3·59
etc.		etc.	

Für die Lösungen basischer Substanzen ist das Ostwald'sche Gesetz zuerst durch Bredig bestätigt worden; derselbe fand z. B.:

v	λ	100 m	100 k
	Ammoniak $\lambda\infty = 237$		
8	3·20	1·35	0·0023
16	4·45	1·88	0·0023
32	6·28	2·65	0·0023
64	8·90	3·76	0·0023
128	12·63	5·33	0·0023
256	17·88	7·54	0·0024
	Propylamin $\lambda\infty = 207$		
8	12·3	5·94	0·047
16	17·5	8·45	0·049
32	23·9	11·60	0·047
64	33·1	16·00	0·048
128	44·7	21·60	0·047
256	59·6	28·80	0·046
	Dipropylamin $\lambda\infty = 197$		
8	16·6	8·43	0·097
16	23·7	12·00	0·103
32	33·1	16·80	0·106
64	44·7	22·70	0·104
128	60·0	30·50	0·104
256	77·6	39·40	0·100

Dass die Abweichungen der gut leitenden Substanzen von dem Ostwald'schen Gesetze nicht allein auf die infolge der nahezu vollständigen Dissociation sehr bedeutenden Versuchsfehler zurückzuführen sind, scheint aus der von Völlmer gemachten Beobachtung hervorzugehen, dass auch in alkoholischen Lösungen, wo doch die Dissociation eine viel weniger

weitgehende ist, das fragliche Gesetz nicht zutrifft. So ergab sich der Wert von $k \times 10^2$ für:

Kaliumjodid:				Natriumjodid:			
in Äthylalkohol		in Methylalkohol		in Äthylalkohol		in Methylalkohol	
m 10^4	k 10^2	m 10^4	k 10^2	m 10^4	k 10^2	m 10^4	k 10^2
371	1·73	177	5·18	1152	4·43	245	5·29
37·1	0·61	17·6	1·98	364	2·57	24·5	1·67
3·71	0·52	5·57	1·11	35·7	0·95	7·75	0·86
1·173	0·65	1·76	0·53	3·57	0·33	2·45	0·55

Fractionierte Fällung der Säuren. Das für die Laboratoriumspraxis so überaus wichtige Problem der fractionierten Fällung der Säuren lässt sich mit Hilfe der bisher entwickelten Gleichgewichtsbedingungen vollkommen lösen.

Nehmen wir an, es seien S Molekeln der Säure als Natronsalz in der Lösung vorhanden, und zwar wollen wir das Salz als vollkommen in seine Ionen zerspalten betrachten. Bringt man in die Lösung Wasserstoffionen durch Hinzufügen einer starken Säure, etwa von Salzsäure, so wird das Natriumsalz zerlegt und es entsteht freie Säure, die zumtheil ausfällt, zum anderen Theile aber in Lösung verbleibt. Beträgt das Volum der Lösung v, so ist die Gleichgewichtsbedingung für die Ionen und den unzersetzten Antheil der Säure:

$$\frac{a}{v}\,\frac{h}{v} = k\,\frac{l}{v} \quad \text{oder} \quad a\,h = k\,v\,l$$

wenn l die Anzahl der nicht dissociierten Molekeln, a die der Anionen, h die der Kationen und k die für die Säure charakteristische Dissociationsconstante bezeichnet. Für eine gesättigte Lösung der Säure in reinem Wasser ist:

$$a' = h' \quad \text{also} \quad h'^2 = k\,v\,l' = C$$

da l' einen für jedes Volumen der Lösung bestimmten Wert hat. $h' + l'$ ist durch Titration zu ermitteln, so dass man die Constante C mit Hilfe der Dissociationsconstante berechnen kann. Nehmen wir nun an, von den S ursprünglich in der Lösung vorhandenen Säuremolekeln seien l nicht dissociiert, u hingegen ausgefallen, so erhalten wir:

$$(S - l - u)\,(H - l - u) = C$$

wenn H die Menge der durch die zugesetzte starke Säure dem Systeme einverleibten Wasserstoffionen bezeichnet. Löst man diese in Bezug auf u quadratische Gleichung auf, so ergiebt sich:

$$u = \frac{H - 2\,l + S}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{4\,C + (H - S)^2}$$

Es lässt sich also mit Hilfe dieser Formel die Menge der ausgefällten Säure berechnen. Ein Beispiel möge das Rechnungsverfahren erläutern.

Von der o-Jodbenzoesäure wurden 0·0025 Moleculargewichte mit $^1/_{10}$ normaler Natronlauge neutralisiert, zu der neutralen Lösung 10 Cm^3

$^1/_{10}$ normaler Salzsäure hinzugefügt und das Ganze auf 135 Cm^3 verdünnt.

In einem Liter einer gesättigten wässrigen Lösung der Säure sind 0·001686 dissociierte Molekeln enthalten; die Constante C beträgt daher für 135 Cm^3

$$C = (0{\cdot}001686 \times 0{\cdot}135)^2 = 0{\cdot}00000005178$$

während die Anzahl der nicht dissociierten Molekeln gleich

$$0{\cdot}002152 \times 0{\cdot}135 = 0{\cdot}0002905 = l' \quad \text{ist,}$$

wobei zu bemerken ist, dass l' sehr angenähert gleich l sein wird. Da ferner durch die Versuchsbedingungen

$$S = 0{\cdot}0025; \quad H = 0{\cdot}001$$

gegeben ist, so berechnet sich nach der obigen Formel:

$$u = 0{\cdot}0006802 \text{ Molekeln} = 0{\cdot}1687^{gr}$$

Die directen von Paul ausgeführten Messungen gaben den mit dem berechneten sehr nahe übereinstimmenden Wert

$$u = 0{\cdot}1683^{gr}$$

Bei Zusatz einer größeren Menge von Salzsäure fällt natürlich eine größere Menge der Jodbenzoesäure aus, stets aber stimmten die gefundenen und die nach der obigen Formel berechneten Werte sehr angenähert untereinander überein. So fand Paul:

Cm^3 $^1/_{10}$ norm. H Cl	Ausgefällte Säuremenge berechnet	gefunden
5	0·0469 gr	0·0461 gr
10	0·1687 —	0·1683 —
12·5	0·2291 —	0·2274 —
15·0	0·2886 —	0·2927 —
20·0	0·4026 —	0·4043 —
25·0	0·4915 —	0·4873 —

Sind zwei Säuren in Lösung, so sind die Gleichgewichtsbedingungen:

$$(S_1 - l_1 - u_1)\,(H - l_1 - u_1 - l_2 - u_2) = k_1\, l_1\, v$$
$$(S_2 - l_2 - u_2)\,(H - l_1 - u_1 - l_2 - u_2) = k_2\, l_2\, v$$

Fällt nur die eine der beiden Säuren aus, so ist $u_1 = o$, l_2 ist, da die Lösung in Bezug auf die zweite Säure gesättigt ist, eine Constante, so dass man den Wert:

$$k_2\, l_2\, v = C_2$$

berechnen kann, während u_2 und l_1 unbekannt bleiben. Es wurden z. B. 0·0025 Molekeln o-Jodbenzoesäure und gleich viele Molekeln p-Toluylsäure in 50 Cm^3 $^1/_{10}$ normaler Natronlauge aufgelöst und das Ganze nach Zusatz von 25 Cm^3 $^1/_{10}$ normaler Salzsäure auf 135 Cm^3 verdünnt. Es fiel nur p-Toluylsäure aus, während die o-Jodbenzoesäure in Lösung blieb. Gemäß den Versuchsbedingungen ist:

$$S_1 = S_2 = H = 0{\cdot}0025$$

Ferner ist:

$$k_1 \text{ (o-Jodbenzoesäure)} = 0{\cdot}00132$$
$$C_2 = (0{\cdot}000337 \times 0{\cdot}135)^2$$
$$l_2 = 0{\cdot}002203 \times 0{\cdot}135$$

Man erhält nach Einsetzung dieser Werte:

$$u_2 = 0{\cdot}002038 \text{ Molekeln} = 0{\cdot}2772\,\text{gr}$$

während Paul in der That

$$u_2 = 0{\cdot}2764\,\text{gr}$$

fand.

Dissociationswärme der Elektrolyte. Die Planck'sche Formel giebt ein Mittel an die Hand, um die Wärmemenge zu bestimmen, die bei der Dissociation eines gelösten binären Elektrolyten in seine Ionen entwickelt oder absorbiert wird.

Setzen wir die Concentration des Wassers = C, die des unzersetzten Salzes gleich C_1, die des positiven Ion = C_2, und endlich die des negativen Ion = C_3, so wird:

$$\nu \log. C + \nu_1 \log. C_1 + \nu_2 \log. C_2 + \nu_3 \log. C_3 = \nu \varphi + \nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \nu_3 \varphi_3$$

Bildet sich nun innerhalb der verdünnten Lösung eine Molekel des unzersetzten Elektrolyten aus der entsprechenden Menge der Ionen, so wird:

$$\nu = 0,\ \nu_1 = +1,\ \nu_2 = -1,\ \nu_3 = -1$$

also:

$$\log. \frac{C_1}{C_2 C_3} = \varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 = \log. \frac{C_1}{C_2^2} = \log. n \frac{n_1}{n_2^2}$$

Differentiieren wir diesen Ausdruck nach der Temperatur, so wird:

$$\frac{\partial}{\partial T}(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3) = \frac{1}{n_1}\frac{\partial n_1}{\partial T} - \frac{2}{n_2}\frac{\partial n_2}{\partial T}$$
$$= \frac{\partial n_1}{\partial T}\left(\frac{1}{n_1} + \frac{2}{n_2}\right)$$

da ja

$$\frac{\partial n_1}{\partial T} = -\frac{\partial n_2}{\partial T}$$

sein muss. Nun ist nach unseren obigen Auseinandersetzungen:

$$\varphi = s - \frac{u + p v}{T}$$

mithin:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial T} = \frac{\partial s}{\partial T} - \frac{1}{T}\frac{\partial}{\partial T}(u + p v) + \frac{u + p v}{T^2}$$

also da:

$$\frac{\partial s}{\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial}{\partial T}(u + p v)$$

ist:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial T} = \frac{u + p v}{T^2}$$

Es ist klar, dass auf Grund dieser Beziehung die linke Seite unserer obigen Gleichung den negativen Wert der Bildungswärme, also die Dis-

sociationswärme des Elektrolyten dividiert durch das Quadrat der absoluten Temperatur giebt. Wir erhalten mithin:

$$\frac{Q}{T^2} = \frac{d\,n_1}{d\,T}\left(\frac{1}{n_1} + \frac{2}{n_2}\right)$$

Für schwach dissociierte Elektrolyte, die dem Ostwald'schen Gesetze folgen, können wir das Leitvermögen dem Dissociationszustande direct proportional setzen, so dass wir erhalten:

$$n_1 = N\,\frac{\lambda\infty - \lambda_v}{\lambda\infty};\ n_2 = N\,\frac{\lambda_v}{\lambda\infty}$$

wenn „N" die Gesammtanzahl der gelösten Molekeln bezeichnet. Setzen wir diese Werte ein, so ergiebt sich nach einigen Umformungen für die bei der Spaltung einer Molekel in ihre Ionen entwickelte Wärmemenge:

$$Q = T^2\,\frac{2\,\lambda\infty - \lambda_v}{\lambda\infty - \lambda_v}\left(\frac{1}{\lambda\infty}\,\frac{\partial\lambda\infty}{\partial T} - \frac{1}{\lambda_v}\,\frac{\partial\lambda_v}{\partial T}\right)$$

Als Einheit des Moleculargewichtes ist 242×10^{-10} gesetzt, und die Wärmemenge Q ist in mechanischem Maße gemessen. Für eine Grammmolekel beträgt mithin die in Kilogrammcalorien ausgedrückte Dissociationswärme:

$$Q = 0{\cdot}0019684\ T^2\,\frac{2\,\lambda\infty - \lambda_v}{\lambda\infty - \lambda_v}\left(\frac{1}{\lambda\infty}\,\frac{\partial\lambda\infty}{\partial T} - \frac{1}{\lambda_v}\,\frac{\partial\lambda_v}{\partial T}\right)$$

Nach den Messungen von Arrhenius betragen die Dissociationswärmen für einige Säuren bei 35° C:

Essigsäure	+ 0·386 Cal.
Propionsäure	+ 0·557 „
Buttersäure	+ 0·935 „
Bernsteinsäure	— 0·445 „
Dichloressigsäure	+ 2·893 „
Phosphorsäure	+ 2·458 „
Unterphosphorige Säure .	+ 4·301 „
Flusssäure	+ 3·549 „

Die Kleinheit dieser Dissociationswärmen lässt von vornherein erwarten, dass der Dissociationsgrad der genannten Säuren von der Temperatur nur wenig beeinflusst wird. Das ist denn auch durch eine auf meine Veranlassung von Schröder durchgeführte Untersuchung vollkommen bestätigt worden.

Die Constanten der Ostwald'schen Formel betrugen für die nachbenannten Säuren bei den unter t verzeichneten Temperaturen:

Essigsäure		Propionsäure	
t	$k \times 10^2$	t	$k \times 10^2$
10°	0·00179	10°	0·00138
20°	0·00185	20°	0·00142
30°	0·00187	30°	0·00143
40°	0·00187	40°	0·00141

Buttersäure		Isobuttersäure	
t	k × 10[2]	t	k × 10[2]
10°	0·00166	10°	0·00159
20°	0·00169	20°	0·00162
30°	0·00168	30°	0·00161
40°	0·00162	40°	0·00156

Nach den von Arrhenius berechneten Werten für die Dissociationswärme der Säuren erreicht dieselbe nur für die unterphosphorige Säure, die Flusssäure, die Dichloressigsäure, die Orthophosphorsäure Werte von einer Größenordnung, dass der Versuch, dieselben calorimetrisch zu messen, nicht von vornherein aussichtslos erscheint. Petersen hat zu diesem Ende die Verdünnungswärmen der eben genannten Säuren gemessen und zugleich nach den Messungen von Arrhenius für das Leitvermögen derselben Säuren den Dissociationszustand mit Hilfe des Ostwald'schen Gesetzes ermittelt. So ergaben sich die folgenden Werte:

	Verdünnung	Änderung des Dissociationszustandes	Dissociationswärme berechnet	Dissociationswärme gefunden
Flusssäure	5—10 Lit.	0·033	0·116 Cal.	0·111 Cal.
Unterphosphorige Säure	1— 2 „	0·071	0·266 „	0·353 „
	2— 4 „	0·078	0·292 „	0·373 „
	4— 8 „	0·099	0·371 „	0·340 „
Dichloressigsäure	2— 4 „	0·098	0·286 „	0·262 „
	4— 8 „	0·106	0·310 „	0·197 „
Orthophosphorsäure	2— 4 „	0·047	0·100 „	0·072 „
	4— 8 „	0·056	0·119 „	0·043 „
Bernsteinsäure	2·8— 5 „	0·0054	−0·006 „	−0·059 „

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten Dissociationswärmen und den gefundenen Verdünnungswärmen ist keine große. Immerhin ist es aber von Bedeutung, dass die beiden Wärmetönungen von derselben Größenordnung sind und auch im wesentlichen parallel verlaufen.

Für die Elektrolyte von kleiner Dissociationswärme, deren Dissociationszustand von der Temperatur mithin nahezu unabhängig sein muss, ist die Zunahme des Leitvermögens mit steigender Temperatur fast ausschließlich der Abnahme der den Ionen entgegenstehenden Bewegungshindernisse zuzuschreiben. Anders wird es sich mit sehr schwach dissociierten Leitern verhalten, denen eine sehr große Dissociationswärme zukommt. Hier wird umgekehrt die Zunahme des Leitvermögens mit steigender Temperatur in erster Linie auf Rechnung der vorschreitenden Dissociation zu setzen sein.

Diese Schlussfolgerung hat durch neuere Versuche von F. Kohlrausch und Heydweiller über das Leitvermögen des Wassers eine überaus interessante Bestätigung gefunden. Sie beobachteten für das Leit-

vermögen des Wassers einen auffallend großen Temperaturcoefficienten, und zwar erwies sich derselbe als um so größer, je reiner das Wasser war. Ihre Messungen mit dem reinsten erhältlichen Wasser ließen sich am besten durch die empirische Formel:

$$\frac{d\lambda}{dt} = 0{\cdot}0014 \times 10^{-10} + 0{\cdot}001\,\lambda$$

darstellen, wobei nach ihrer Meinung das additive Glied den Temperaturcoefficienten für das Leitvermögen der auch diesem Wasser noch anhaftenden Verunreinigungen giebt.

Nach dem Gesetze von der unabhängigen Wanderung der Ionen ist:

$$\lambda = \alpha\,(u + v)$$

wenn α den Dissociationsgrad angiebt, u und v die Beweglichkeit der Wasserstoff-, beziehungsweise der Hydroxylionen bezeichnen, und zwar ist für Temperaturen zwischen 0° und 40°:

$$10^4 \times u = 208 + 4{\cdot}5\,t$$
$$10^4 \times v = 111 + 3{\cdot}0\,t$$

zu setzen. Das α lässt sich aus der Dissociationswärme des Wassers berechnen. Differentiieren wir die ursprüngliche Gleichgewichtsbedingung:

$$\log.\ \frac{C_1^2}{C} = \varphi_1 + \varphi_2 - \varphi$$

in Bezug auf die Temperatur, so ergiebt sich:

$$\frac{C}{C_1^2}\,\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{C_1^2}{C}\right) = -\,\frac{Q}{T^2}$$

wenn Q die in mechanischem Maße gemessene Dissociationswärme einer Molekel Wasser in je ein Wasserstoff- und Hydroxylion bezeichnet. Führen wir die Differentiation auf der linken Seite dieser Gleichung aus, und berücksichtigen wir, dass C jedenfalls sehr groß im Vergleiche zu C_1 ist, dass wir also das in Bezug auf $\frac{1}{C}$ quadratische Glied vernachlässigen können, so erhalten wir:

$$\frac{1}{C_1}\,\frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{\alpha}\,\frac{\partial \alpha}{\partial T} = -\,\frac{Q}{2\,T^2}$$

Führen wir die übliche Einheit des Moleculargewichtes, sowie der Wärmemenge ein, so ergiebt sich:

$$\frac{1}{C_1}\,\frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{\alpha}\,\frac{\partial \alpha}{\partial T} = -\,\frac{Q}{2\,A\,.\,R\,.\,T^2}$$

wo

$$\frac{1}{A} = 420 \times 10^5\,; \qquad R = 829 \times 10^5$$

zu setzen ist.

Nun ist nach der früher auseinandergesetzten Anschauung von Arrhenius die Bildungswärme des Wassers aus Wasserstoff- und Hydroxylionen durch die Neutralisationswärme der starken Säuren durch starke Basen gegeben. Dieselbe ist nach den Messungen J. Thomsens nicht

vollkommen von der Temperatur unabhängig. Die Beobachtungen des genannten Thermochemikers lassen sich nach Kohlrausch und Heydweiller am besten darstellen durch die Formel:

$$Q = -\frac{4045000}{T}$$

so dass wir erhalten:

$$\frac{1}{\alpha}\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1024700}{T^3} \text{ und } \alpha = C\, 10^{-\frac{222500}{T^2}}$$

also:

$$\lambda\, 10^{10} = 10^6\, C\, 10^{-\frac{222500}{(273 + t)^2}} (319 + 7{\cdot}5\, t)$$

sowie:

$$\frac{1}{\lambda}\frac{\partial\lambda}{\partial t} = \frac{1024700}{(273 + t)^2} + \frac{7{\cdot}5}{319 + 7{\cdot}5\, t}$$

Der letztere Ausdruck liefert für $t = 18°$ C:

$$\frac{1}{\lambda}\frac{\partial\lambda}{\partial t} = 0{\cdot}0581$$

Das direct gefundene Leitvermögen des Wassers (λ) setzt sich zusammen aus dem Leitvermögen des reinen Wassers (λ_1) und dem der etwa noch vorhandenen Verunreinigungen (λ_2), also:

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2$$

$$\frac{\partial\lambda}{\partial t} = 0{\cdot}0581\, \lambda_1 + 0{\cdot}021\, \lambda_2$$

wenn man das additive Glied des gefundenen Temperaturcoefficienten den in dem reinsten Wasser noch aufgelösten Salzen zuschreibt. Eliminiert man aus diesen beiden Gleichungen λ_2, so erhält man:

$$\frac{\partial\lambda}{\partial t} = 0{\cdot}0371\, \lambda_1 + 0{\cdot}021\, \lambda$$

also:

$$\lambda_1 = \frac{1}{0{\cdot}0371}\left\{\frac{\partial\lambda}{\partial t} - 0{\cdot}021\, \lambda\right\}$$

Setzt man nun:

$$10^{10}\, \lambda = 0{\cdot}0415, \qquad 10^{10}\, \frac{\partial\lambda}{\partial t} = 0{\cdot}00221$$

so ergiebt sich für das Leitvermögen des absolut reinen Wassers bei 18°:

$$10^{10}\, \lambda_1 = 0{\cdot}0361$$

Für die reinste der untersuchten Wasserproben wurde das Leitvermögen:

$$10^{10}\, \lambda = 0{\cdot}0404$$

gefunden, es rührt also der Betrag

$$0{\cdot}0043 \times 10^{-10}$$

von den in diesem Wasser noch aufgelösten Salzen her. Daraus ist zu schließen, dass das auf sein Leitvermögen untersuchte Destillat, dessen Volum 15 Cm^3 betrug, einige Hunderttausendstel Milligramme an Verunreinigungen enthielt.

Es wurden aus den Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen unter Vertheilung der durch Auflösung von Glasbestandtheilen bedingten Fehler graphisch die für äquidistante Temperaturen geltenden Leitvermögen ermittelt. Aus dem direct beobachteten Leitvermögen wurde dann das des reinen Wassers auf folgende Weise berechnet. Bei 18° ist:

$$\lambda = 0{\cdot}0415 \times 10^{-10}$$
$$\lambda_1 = 0{\cdot}0361 \times 10^{-10}$$

Der den Verunreinigungen zuzuschreibende Antheil beträgt mithin:

$$\lambda - \lambda_1 = 0{\cdot}0054 \times 10^{-10}$$

Dieser Antheil hat für die Temperatur t° C den Wert:

$$0{\cdot}0054 \left\{ 1 + 0{\cdot}021 \, (t - 18) \right\} \times 10^{-10}$$

der von λ_t abgezogen werden muss, um λ_{1t} zu erhalten. Ferner beträgt für t = 18° C:

$$10^6 \, C = 0{\cdot}03373$$

so dass man allgemein erhält:

$$10^{10} \lambda_1 = 0{\cdot}03373 \; . \; 10^{-\frac{222500}{(t+273)^2}} \; (319 + 7{\cdot}5 \, t)$$

Die direct gefundenen, die auf reines Wasser corrigierten und die nach der letzten Formel berechneten Werte sind in der nachstehenden Tabelle vereinigt:

t	$10^{10} \lambda$	$10^{10} \lambda_1$ gefunden	$10^{10} \lambda_1$ berechnet
— 2° C	0·0132	0·0100	0·0096
0	0·0149	0·0115	0·0111
+ 2	0 0169	0·0133	0·0129
4	0·0190	0·0152	0·0148
10	0·0268	0·0223	0·0221
18	0·0415	0·0361	0·0361
26	0·0630	0·0567	0·0562
34	0·0905	0·0833	0·0843
42	0·129	0·121	0·122
50	0·178	0·169	0·172

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten ist eine so gute, dass man diese Resultate als eine der glänzendsten Bestätigungen der Theorie der elektrolytischen Dissociation betrachten muss.

Einfluss des Druckes auf das Leitvermögen. Dass das Leitvermögen der Flüssigkeiten bei verschiedenen Drucken verschiedene Werte hat, ist durch die älteren Versuche von Colladon und Sturm, Hertwig sowie Fink erwiesen. In neuerer Zeit hat J. Fanjung auf Veranlassung von Arrhenius diese Frage sehr eingehend untersucht. Auch hier werden wir von vornherein zwischen den stark und den schwach dissociierten Elektrolyten zu unterscheiden haben. Bei den ersteren wird die beobachtete

Steigerung des Leitvermögens auf die Zunahme der Fluidität der Lösungen zurückzuführen sein. Damit in Einklang befindet sich die Beobachtung von Fanjung, dass für die verdünnten Salzlösungen, in denen man den Elektrolyten als vollkommen dissociiert betrachten kann, die Steigerung des Leitvermögens mit steigendem Drucke sehr angenähert denselben Wert, nämlich 1·23—1·98 % bei einer Drucksteigerung von einer auf 260 Atmosphären hat.

Ist der gelöste Elektrolyt hingegen schwach dissociiert, so wird sich der Dissociationszustand mit steigendem Drucke ändern, und zwar kann man sich über die Richtung, in der diese Änderung vorsichgehen wird, leicht durch folgende Betrachtung Aufschluss verschaffen.

Die Bedingung für das Gleichgewicht in der Lösung eines binären Elektrolyten ist:

$$\log. C - 2 \log. C_1 = \varphi - \varphi_1 - \varphi_2$$

Differentiieren wir dieselbe partiell nach dem Drucke, so erhalten wir:

$$\frac{1}{C}\frac{\partial C}{\partial p} - \frac{2}{C_1}\frac{\partial C_1}{\partial p} = \frac{\partial \varphi}{\partial p} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial p}$$

$$= \frac{1}{T}(v_1 + v_2 - v)$$

da

$$\frac{\partial \varphi}{\partial p} = -\frac{v}{T}$$

ist. Berücksichtigen wir ferner, dass $\frac{\partial C_1}{\partial p} = -\frac{\partial C}{\partial p}$ sein muss, so ergiebt sich:

$$\frac{2\,C + C_1}{C\,C_1}\frac{\partial C}{\partial p} = \frac{1}{T}(v_1 + v_2 - v)$$

Ist $v_1 + v_2 > v$, tritt also bei der Dissociation des Elektrolyten eine Volumvergrößerung ein, so muss auch $\frac{\partial C}{\partial p} > o$ sein, dann muss also mit steigendem Drucke die Dissociation des Elektrolyten zurückgehen. Ist hingegen die Spaltung des Elektrolyten in seine Ionen von einer Volumverringerung begleitet, so wird bei höherem Drucke die Dissociation eine weitergehende sein als bei tieferem Drucke. Für die von Fanjung untersuchten Säuren ergab sich ausnahmslos eine Steigerung des Leitvermögens bei steigendem Drucke, und zwar ist dieselbe für die unendlich verdünnten Lösungen sämmtlicher Säuren gleich groß, aber bedeutend kleiner als für die Lösungen von endlicher Concentration. Daraus ist zu schließen, dass der Dissociationszustand der untersuchten Säuren mit steigendem Drucke steigt, die Dissociation muss also von einer Volumverringerung begleitet sein. Den Wert dieser Volumänderung kann man aus der obigen Formel leicht berechnen. Denn es ist:

$$C_1 = (C + 2\,C_1)\frac{\lambda_v}{\lambda\infty}, \quad C = (C + 2\,C_1)\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda\infty}\right)$$

wir erhalten mithin:

$$\Delta_v = T \frac{2\,\lambda\infty - \lambda_v}{\lambda\infty - \lambda_v} \left\{ \frac{1}{\lambda\infty} \frac{\partial \lambda\infty}{\partial p} - \frac{1}{\lambda_v} \frac{\partial \lambda_v}{\partial p} \right\}$$

Führt man die übliche Einheit der Moleculargewichte ein und misst man die Volumänderung in Cm^3, so ist die rechte Seite der obigen Formel mit 81·87 zu multiplicieren. Δ_v giebt dann die Volumänderung an, die ein Grammäquivalent der betreffenden Säure bei der Verdünnung $v = 1$ Liter erleidet, wenn sie aus dem nicht dissociierten in den vollkommen dissociierten Zustand übergeht. Dieselbe beträgt nach den Messungen von Fanjung:

	Δ_v		Δ_v
Ameisensäure . —	8·66 Cm^3	Isobuttersäure . . —	13·28 Cm^3
Essigsäure . . . . —	10·63 „	Milchsäure . . . —	12·05 „
Propionsäure . . . —	12·39 „	Bernsteinsäure . . —	11·16 „
Buttersäure . . . —	13·44 „	Äpfelsäure . . . . —	10·28 „
		Benzoesäure . . . —	10·68 „

Einfluss des Lösungsmittels auf das Leitvermögen. Der Einfluss des Lösungsmittels auf das moleculare Leitvermögen der gelösten Verbindung kann ein zweifacher sein. Es werden erstens die den Ionen entgegenstehenden Bewegungshindernisse in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene sein, anderseits wird aber auch der Dissociationszustand der gelösten Verbindung von der chemischen Zusammensetzung des Lösungsmittels abhängen.

Die Kraft, mit welcher sich zwei mit gleichen Elektricitätsmengen entgegengesetzten Vorzeichens geladene Kugeln in der Entfernung r anziehen, ist nach einem von v. Helmholtz bewiesenen Satze der Dielektricitätsconstante des zwischen ihnen befindlichen dielektrischen Mediums verkehrt proportional. Das bekannte Gesetz von Coulomb erhält demnach die Form:

$$\frac{\varepsilon^2}{r^2} \frac{1}{D}$$

wenn D die Dielektricitätsconstante des nicht leitenden Mediums bezeichnet. Der Übertragung dieses Satzes auf die geladenen Ionen eines Elektrolyten in einem nicht leitenden Lösungsmittel steht nichts im Wege. Wir werden daher schließen, dass der Zusammenhang zwischen den Ionen ein um so geringerer, mithin der Dissociationsgrad des gelösten Elektrolyten ein um so größerer ist, ein je größerer Wert der Dielektricitätsconstante des Lösungsmittels zukommt. Von allen bisher untersuchten Flüssigkeiten hat das Wasser die größte Dielektricitätsconstante. Dieselbe beträgt, auf die Dielektricitätsconstante der Luft als Einheit bezogen, nach den Messungen von Cohn und Arons etwa 80. Daher das große Bestreben des Wassers, die Elektrolyte in ihre Ionen zu zerlegen. Für die Alkohole haben die Messungen von Landolt und Jahn erwiesen, dass die Dielektricitätsconstante um so kleiner ist, ein je höheres Moleculargewicht der Alkohol hat. Es ergab sich:

Methylalkohol	35
Äthylalkohol	26
Propylalkohol	22
Butylalkohol	19
Amylalkohol	16

Daraus würde zu folgern sein, dass die alkoholischen Lösungen um so schlechter leiten müssen, je größer das Moleculargewicht des als Lösungsmittel benützten Alkoholes ist.

Das ist denn auch ausnahmslos beobachtet worden. Für die Salze wies Völlmer nach, dass sich das Leitvermögen der alkoholischen Lösungen mit steigender Verdünnung einem nicht weiter veränderlichen Grenzwerte nähert, der für die einzelnen Salze von derselben Größenordnung ist. So fand er z. B. für das Leitvermögen des in Äthylalkohol gelösten Kaliumacetates:

$m \times 10^4$	$\lambda \times 10^8$
878	82·76
88·8	171·80
8·92	269·80
2·838	292·50
0·9036	303·00
0·2825	308·00

Bezeichnen wir das auf unendliche Verdünnung bezügliche Leitvermögen für wässrige Lösungen mit λ_w, für methylalkoholische Lösungen mit λ_m, und für äthylalkoholische Lösungen mit λ_a, so beträgt nach Völlmer für die nachbenannten Salze:

	$K C_2 H_3 O_2$	$Na C_2 H_3 O_2$	$K J$	$Na J$	$Li Cl$	$Ag N O_3$
λ_w . . .	940	—	1220	—	960	1090
λ_m . . .	732	672	896	858	701	—
λ_a . . .	309	261	460	394	321	354

Das Leitvermögen fällt also, wie auf Grund der obigen Betrachtung zu erwarten war, mit steigendem Moleculargewichte des Alkoholes.

Etwas ganz Analoges hatte Hartwig schon früher für die in verschiedenen Alkoholen aufgelösten Säuren beobachtet. Er fand:

Ameisensäure

in Wasser		in Methylalkohol	
m	λ	m	λ
0·885	487·09	0·847	3·8
7·79	340·68	7·658	2·2
14·35	251·31	14·924	3·8

Essigsäure

in Methylalkohol m	λ	in Äthylalkohol m	λ	in Amylalkohol m	λ
0·900	1·83	0·876	0·19	0·845	0·0277
2·945	0·71	3·672	0·07	2·431	0·0109
4·738	0·45	7·341	0·04	6 913	0·0108
7·982	0 23	12·784	0·02	8·593	0·0099

Es bezeichnet „m" die Anzahl der in einem Liter der Lösung vorhandenen Molekeln, λ das moleculare Leitvermögen bei 18° C. Das letztere steigt mit steigender Verdünnung — nur bei der Ameisensäure ist ein Minimum zu constatieren — und sinkt mit steigendem Moleculargewichte des Lösungsmittels.

Ebenso fand Kablukoff für die Lösungen der Chlorwasserstoffsäure in:

Methylalkohol v	λ	Äthylalkohol v	λ	Isobutylalkohol v	λ
6·56	95·30	1·17	10 59	1·19	2·99
12·78	102·31	2·37	13·24	2·56	3·08
25·12	109·23	10·46	19·75	23·50	3·21
49·68	113·50	24·88	23·57	50·33	3·84
97·16	117·06	47·52	24·53	136·62	3·99

v bezeichnet das Volum der Lösung in Litern, welches ein Grammäquivalent der Säure enthält.

Auch hier giebt sich das Steigen des molecularen Leitvermögens mit steigender Verdünnung zu erkennen, ebenso wie der Rückgang des Dissociationszustandes mit steigendem Moleculargewichte des Lösungsmittels.

Ganz dieselben Verhältnisse fand Holland bei der Untersuchung der methylalkoholischen Lösungen einiger Salze. Es ergab sich für das moleculare Leitvermögen bei den unter „v" verzeichneten Verdünnungen:

v		KNO_3	$NaNO_3$	$LiNO_3$
0·01	normal	762·9 (1122)	717·0 (907)	719
0·001	„	940·6 (1180)	868·7 (952)	845·7
0·0005	„	992·2	887·4	875·2

Also auch hier ist das Leitvermögen geringer als in den gleich concentrierten wässrigen Lösungen — die betreffenden Werte nach den Messungen von Kohlrausch sind eingeklammert — steigt aber mit steigender Verdünnung.

Löst man eine Säure statt in reinem Wasser in einem Gemenge von Wasser und Alkohol, so muss der Dissociationsgrad umsomehr zurückgehen, also auch das Leitvermögen umsomehr sinken, je mehr Alkohol in dem Lösungsmittel enthalten ist. Wakeman fand in der That für das auf unendlich große Verdünnung bezügliche Leitvermögen der Salzsäure,

sowie der Chloride des Natrium und des Kalium bei Zusatz von abnehmenden Alkoholmengen die folgenden Werte:

% Alkohol	H Cl	Na Cl	K Cl
50	126·5	44·8	48·6
40	157·5	50·3	56·0
30	190·0	58·2	66·0
20	238·0	69·8	80·1
10	294·0	88·0	101·0
0	394·0	119·9	141·4

Bemerkenswert ist, dass die Verminderung des molecularen Leitvermögens durch Zusatz eines Nichtleiters von der chemischen Zusammensetzung sowohl des aufgelösten Elektrolyten als des zugesetzten Nichtleiters abhängt. Wakemann fand z. B. für das moleculare Leitvermögen der Cyanessigsäure bei den unter „v" verzeichneten Verdünnungen, je nachdem das Lösungsmittel aus reinem Wasser (H), einer fünfzigprocentigen Alkokol- (C) oder einer gleich starken Aceton-Lösung (A) bestand:

v	H	C	A
16	0·217	0·104	0·0541
32	0·291	0·140	0·0740
64	0·384	0·188	0·1017
128	0·487	0·249	0·1382
256	0·605	0·325	0·1867
512	0·720	0·413	0·2482

Das Aceton erniedrigt also das Leitvermögen bedeutend stärker als der Alkohol.

Die Erniedrigung des Dissociationsgrades durch den Zusatz derselben Alkoholmenge ist durchaus nicht für alle Säuren dieselbe. So beträgt nach Wakeman die procentische Verminderung des Dissociationsgrades in einer fünfzigprocentigen Alkohollösung verglichen mit dem Dissociationsgrade in einer rein wässrigen Lösung:

v	o-Nitrobenzoesäure	Bromessigsäure	Glycolsäure	Cyanessigsäure
128	73·79	59·89	57·62	48·78
256	70·66	58·16	57·63	45·29

Ganz dasselbe fand Holland für die methylalkoholischen Lösungen einiger Salze, deren Leitvermögen durch den Zusatz eines Nichtleiters erniedrigt wurde, und zwar erwies sich diese Herabsetzung des Leitvermögens auch hier als abhängig sowohl von der Natur des gelösten Salzes als von der des zugesetzten Nichtleiters. Für eine 0·01 normale Lösung der nachstehend verzeichneten Salze in Methylalkohol ergab sich z. B.:

	KNO_3	$NaNO_3$	$LiNO_3$
Methylalkohol	762·9	717·0	719·0
„ + 5% Toluol . . .	693·2	655·9	658·8
„ + 5% Xylol . . .	689·9	652·0	656·7
„ + 5% Terpentin . .	681·5	645·5	646·0

Theorie der isohydrischen Lösungen. Es ist eine alte Erfahrung, dass das Leitvermögen der Mischung zweier Lösungen durchaus nicht immer gleich dem mittleren Leitvermögen der Componenten der Mischung ist. Paalzow z. B. fand für den Widerstand von:

$ZnSO_4 + 50\,H_2O$ 232600
$CuSO_4 + 50\,H_2O$ 213832

Die Mischung gleicher Volumina dieser beiden Lösungen hatte den Widerstand 193920 statt 223216, den man hätte erwarten sollen, wenn der Widerstand der Mischung gleich dem Mittel der Einzelwiderstände wäre.

Es giebt jedoch für alle Elektrolyte eine Concentration, bei welcher die Mischung die mittlere Leitfähigkeit hat. Lösungen von dieser Concentration nennt Arrhenius isohydrische Lösungen. Die allgemeine Bedingung für die Isohydrie zweier Lösungen lässt sich, wie derselbe Forscher gezeigt hat, mit Hilfe der Theorie der elektrolytischen Dissociation angeben. Nehmen wir an, wir hätten es mit den Lösungen zweier Elektrolyte zu thun, die ein gemeinschaftliches Ion enthalten, z. B. mit den Lösungen zweier Säuren von der Zusammensetzung:

$$H_m A \text{ und } H_n B$$

deren Volum V_a und V_b sei. Es seien ferner a Molekeln von der ersten Säure, b von der zweiten nicht dissociiert, α beziehlich β Molekeln dagegen in ihre Ionen gespalten. Unsere frühere Gleichgewichtsbedingung führt dann nach einigen einfachen Umformungen zu den Bedingungen:

$$k_a \frac{a}{V_a} = \frac{(m\alpha)^m\,\alpha}{(V_a)^m\,V_a} \quad . . . . 1$$

$$k_b \frac{b}{V_b} = \frac{(n\beta)^n\,\beta}{(V_b)^n\,V_b} \quad . . . . 2$$

Mischen wir die beiden Lösungen, so wird das Volum $V_a + V_b$ und die Menge des gemeinschaftlichen Ion $m\alpha + n\beta$, während die Mengen der beiden Anionen dieselben bleiben. Sind die beiden Lösungen isohydrische, ändert sich also das Leitvermögen der beiden Elektrolyte durch die Mischung nicht, so müssen die obigen Gleichungen bestehen bleiben, es muss mithin:

$$k_a \frac{a}{V_a + V_b} = \frac{(m\alpha + n\beta)^m\,\alpha}{(V_a + V_b)^m\,(V_a + V_b)} \quad . . . . . 3$$

$$k_b \frac{b}{V_a + V_b} = \frac{(m\alpha + n\beta)^n\,\beta}{(V_a + V_b)^n\,(V_a + V_b)} \quad . . . . . 4$$

sein. Dividieren wir Gleichung 3 durch Gleichung 1, und ebenso Gleichung 4 durch Gleichung 2, so erhalten wir:

$$\frac{m\alpha + n\beta}{V_a + V_b} = \frac{m\alpha}{V_a} \text{ und } \frac{m\alpha + n\beta}{V_a + V_b} = \frac{n\beta}{V_b}$$

oder:

$$\frac{m\alpha}{V_a} = \frac{n\beta}{V_b}$$

Isohydrie der beiden Lösungen besteht also, wenn die Raumconcentration des gemeinschaftlichen Ion in beiden dieselbe ist. Damit demnach zwei Säurelösungen isohydrisch sind, müssen sie in der Volumeinheit gleich viele Wasserstoffionen enthalten.

Arrhenius hat diese Folgerung der Theorie experimentell bestätigt. Es ergab sich für den aus dem Leitvermögen abgeleiteten Gehalt an Wasserstoffionen für verdünnte isohydrische Säurelösungen:

HCl	$C_2H_2O_4$	$C_4H_6O_6$	CH_2O_2	$C_2H_4O_2$	Mittel
151·5	152·6	—	—	—	152·1
42·3	35·1	—	—	—	38·7
22·03	21·37	19·07	—	—	20·82
4·48	4·09	4·17	4·42	3·96	4·18
1·33	1·24	1·25	1·44	1·33	1·32
0·379	0·397	0·381	–	0·402	0·390

Mischt man zwei starke Säuren oder die Salze zweier starker Säuren mit einer starken Base, die schon in mäßig verdünnten Lösungen nahezu vollständig dissociiert sind, so werden die Concentrationen der Ionen nicht stark von einander differieren, wenn die Concentrationen der gelösten Substanzen dieselben sind. Für solche Substanzen werden also gleich concentrierte Lösungen auch isohydrische Lösungen sein. Ist dagegen die eine der gemischten Substanzen nur wenig, die andere hingegen stark dissociiert, so können die beiden gemischten Lösungen nur dadurch isohydrisch werden, dass sich der Dissociationszustand der beiden gelösten Elektrolyte ändert, und zwar giebt das Ostwald'sche Dissociationsgesetz die Mittel an die Hand, um zu bestimmen, in welcher Richtung diese Änderung verlaufen wird.

Nehmen wir z. B. an, man mischte die Lösung des stark dissociierten Natriumsalzes einer schwachen Säure mit der Lösung der ungleich schwächer dissociierten Säure selber. Das Gesammtvolum der Lösung sei V, der Dissociationsgrad der Säure x, der des Salzes y, die Dissociationsconstante der Säure k, die des Salzes C, dann besteht für die beiden gelösten Elektrolyte nach dem Ostwald'schen Gesetze die Beziehung:

$$x(x + y) = k V (1 - x)$$
$$y(x + y) = C V (1 - y)$$

woraus sich ergiebt:

$$x = -\frac{y + kV}{2} + \sqrt{\left(\frac{y + kV}{2}\right)^2 + kV} \quad \ldots . 1$$

$$y = -\frac{x + CV}{2} + \sqrt{\left(\frac{x + CV}{2}\right)^2 + CV} \quad \ldots . 2$$

Für schwächere Säuren ist $y > x$, und zwar ist y von der Verdünnung nahezu unabhängig, da die Natriumsalze schon bei mäßiger Verdünnung nahezu vollständig dissociiert sind. Die obigen Formeln lehren daher, dass der Dissociationsgrad der Säure bei der Mischung mit ihrem neutralen Natriumsalze stark zurückgehen muss. Man kann nun in erster Annäherung das x berechnen, wenn man in Gleichung 1 den von der Verdünnung unabhängigen Wert von k und für y den für V geltenden einsetzt, der sich auf die reine Lösung des Natriumsalzes bezieht. So erhält man einen ersten Wert $x = x_1$; setzt man denselben in die Gleichung 2 ein unter Benützung des Wertes C, so erhält man einen Wert $y = y_2$, den man wieder in die Gleichung 1 einsetzt, und so fort, bis die Werte von y und x constant sind.

Das Zurückgehen des Dissociationsgrades der Säure muss sich nun natürlich durch die der Bildungswärme der Säure aus ihren Ionen entsprechende Wärmetönung verrathen, und zwar lässt sich dieselbe aus den von Arrhenius abgeleiteten Dissociationswärmen berechnen.

Thomsen fand bekanntlich:

$$(Na\,Fl\,aq,\ H\,Fl\,aq) = -0{\cdot}288 \text{ Cal.}$$

Nun ist:

$$V = 7{\cdot}2; \qquad y = 0{\cdot}798; \qquad k = 0{\cdot}0014$$

woraus sich:

$$x = 0{\cdot}012$$

und mit $C = 0{\cdot}438$

$$y = 0{\cdot}796$$

ergiebt. Es beträgt mithin die Dissociationsänderung der Säure 0·059, so dass sich die zu erwartende Wärmetönung zu:

$$-\ 0{\cdot}205 \text{ Cal.}$$

berechnet, ein Wert, der mit dem von Thomsen gemessenen sehr angenähert übereinstimmt.

Abgesehen von der außerordentlich interessanten Bestätigung der Theorie der isohydrischen Lösungen, welche diese von Petersen ausgeführten Rechnungen liefern, ist damit auch die bisher ganz unverständliche Wärmetönung bei der Einwirkung von Flusssäure auf Natriumfluorid erklärt.

Das allgemeine Problem des Gleichgewichtes zwischen den isohydrischen Lösungen von vier Elektrolyten, von denen je zwei ein gemeinschaftliches Ion enthalten, lässt sich auf folgende Weise lösen.

Die Volumina der Lösungen seien:

$$a,\ b,\ c,\ d$$

Die Anzahl der nicht dissociierten Molekeln möge durch

$$x,\ y,\ z,\ u$$

gegeben sein. Da die vier Lösungen isohydrisch sein sollen, also in der Volumeinheit gleich viele Ionen enthalten müssen, so können wir

die Anzahl der dissociierten Molekeln dem Volum proportional setzen, also:

$$h\,a,\ h\,b,\ h\,c,\ h\,d.$$

Die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen den nicht dissociierten Molekeln und den Ionen des ersten Elektrolyten wird dann sein:

$$\frac{x}{a} = \frac{1}{k_a}\,\frac{(h\,a)^2}{a^2} \text{ oder } x = \frac{h^2 a}{k_a}$$

und ebenso erhalten wir für die drei anderen Elektrolyten:

$$y = \frac{h^2 b}{k_b},\ z = \frac{h^2 c}{k_c},\ u = \frac{h^2 d}{k_d}$$

wenn wir annehmen, dass jeder der Elektrolyten in zwei Ionen zerfällt, und wenn k_a, k_b, k_c, k_d die betreffenden Dissociationsconstanten bezeichnen. Mischt man nun die vier Lösungen, so wird das Volum der resultierenden Lösung:

$$a + b + c + d$$

Die Concentration des einen Ion des ersten Elektrolyten wird $h\,(a + c)$, die des anderen $h\,(a + d)$, so dass die Gleichgewichtsbedingung für denselben die Gestalt annimmt:

$$\frac{x}{a + b + c + d} = \frac{h^2 (a + c)\,(a + d)}{k_a\,(a + b + c + d)^2} \text{ oder } x = \frac{h^2\,(a + c)\ (a + d)}{k_a\,(a + b + c + d)}$$

Da sich der Dissociationszustand des Elektrolyten wegen der vorausgesetzten Isohydrie der Lösungen nicht ändern darf, so muss:

$$\frac{(a + c)\,(a + d)}{a + b + c + d} = a$$

sein, eine Bedingung, die nur erfüllt sein kann, wenn

$$a\,b = c\,d$$

ist. Wir erhalten also das Guldberg-Waage'sche Gesetz, aber in etwas modificierter Form, da für die activen Massen der im Gleichgewichte befindlichen Elektrolyte deren dissociierte Antheile zu setzen sind.

Modification des Guldberg-Waage'schen Gesetzes. Es folgt aus diesen Betrachtungen, worauf Arrhenius zuerst hingewiesen hat, dass das Gesetz von Guldberg und Waage nur dann gelten kann, wenn man als active Massen die dissociierten Antheile der in Wirkung tretenden Substanzen in Rechnung bringt. Für starke Säuren und Basen, die schon in mäßig concentrierten Lösungen nahezu vollständig dissociiert sind, wird das mit der Gesammtmenge der in der Volumeinheit enthaltenen Substanzmenge praktisch identisch sein, wenn die Lösungen nicht zu concentriert sind. Allein für schwächere Säuren und Basen können durch Vernachlässigung der Dissociationsverhältnisse bedeutende Irrthümer veranlasst werden.

Nehmen wir an, man ließe auf eine Säure das Salz einer zweiten Säure einwirken, beispielsweise auf Essigsäure Kochsalz. Nach hergestelltem

Gleichgewichte wird sich in der Lösung eine bestimmte Menge der vier Substanzen:

Essigsäure . . . . a Molekeln
Natriumacetat . . . . b Molekeln
Salzsäure . . . . c Molekeln
Kochsalz . . . . e Molekeln

befinden, deren Dissociationsgrade

$$d_1 \text{ bez. } d_2 \text{ bez. } d_3 \text{ bez. } d_4$$

sein mögen. Nach den früher erörterten Gesetzen muss dann für die Essigsäure die Beziehung erfüllt sein:

$$\underset{\text{(H-ionen)}}{(a d_1 + c d_3)} \; \underset{(C_2 H_3 O_2\text{-ionen})}{(b d_2 + a d_1)} = k \, V_a \, (1 - d_1)$$

wenn k die Dissociationsconstante der Essigsäure bezeichnet. Da ferner nach der Theorie der isohydrischen Lösungen:

$$a d_1 \; e d_4 = b d_2 \; c d_3$$

sein muss, so nimmt die erste Gleichung die Form an:

$$a d_1 \; (a d_1 + b d_2 + c d_3 + c d_4) = k \; V_a \; (1 - d_1)$$

Wir setzen voraus, wir hätten auf eine Grammmolekel Essigsäure „n" Molekeln Kochsalz einwirken lassen, und es hätten sich x Molekeln Natriumacetat und Salzsäure gebildet, so wird die Gleichgewichtsbedingung:

$$d_2 \; x \; d_3 \; x = d_4 \; (n - x) \; d_1 \; (1 - x)$$

oder:

$$\frac{x^2}{(n - x)\,(1 - x)} = \frac{d_1 \; d_4}{d_2 \; d_3} = \frac{d_1}{d_3}$$

da der Dissociationsgrad der beiden Salze sehr angenähert derselbe ist. Nach der Theorie von Guldberg und Waage sollte die rechte Seite dieser Gleichung eine Constante sein. Das kann nur der Fall sein für starke Säuren oder für zufällig gleich dissociierte schwache Säuren. In unserem Falle, wo eine starke Säure wie die Salzsäure mit der ungleich schwächeren Essigsäure concurriert, wird das d_1 in ganz bedeutendem Maße von der Verdünnung abhängen, und zwar wird dasselbe mit steigender Verdünnung steigen. Alle Werte für die Affinitätsgrößen schwacher Säuren, die ohne Berücksichtigung des Dissociationszustandes aus Theilungsgleichgewichten hergeleitet sind, entbehren daher jeder Grundlage.

Wie man die wahren Affinitätsgrößen mit Hilfe der Dissociationstheorie ableiten kann, lässt sich an einem Beispiele zeigen. Nehmen wir an, es concurrierten zwei schwache Säuren, etwa Ameisensäure und Essigsäure mit einander. Der Versuch möge so angestellt sein, dass man gleiche Volumina der normalen Lösungen der genannten Säuren mit normaler Natronlauge mischt. Die Bedingung für das Gleichgewicht ist dann:

$$d_2 \; d_3 \; x^2 = d_1 \; d_4 \; (1 - x)^2$$

oder:

$$\frac{x}{1 - x} = \sqrt{\frac{d_1}{d_3}}$$

da wir wieder $d_2 = d_4$ setzen können. Es folgt daraus, dass die Affinitätsgrößen der beiden Säuren sich zu einander verhalten wie die Dissociationsgrade bei gleicher Verdünnung.

Auf die Verschiedenheit des Dissociationsgrades ist die von Thomsen auf thermochemischem, von Ostwald auf volumchemischem Wege nachgewiesene Änderung des Theilungsgleichgewichtes einer Basis zwischen zwei Säuren mit der chemischen Natur der Basis zurückzuführen. Lässt man z. B. auf ein neutrales Sulfat Salzsäure einwirken, so ist die Bedingung für das Gleichgewicht nach dem modificierten Gesetze von Guldberg und Waage:

$$d_1\ d_2\ (1 - x)^2 = d_3\ d_4\ x^2$$

wenn die Salzsäure und das Sulfat in äquivalenten Mengen auf einander einwirken. Es bezeichnet:

d_1 den Dissociationszustand des Sulfates,
d_2 „ „ der Salzsäure,
d_3 „ „ des Chlorides,
d_4 „ „ der Schwefelsäure.

Da wir nun wieder $d_2 = d_3$ setzen können, so erhalten wir:

$$\frac{x^2}{(1 - x)^2} = \frac{d_1}{d_4} \text{ oder } \frac{x}{1 - x} = \sqrt{\frac{d_1}{d_4}}$$

Der Wert von x hängt also von dem Dissociationszustande des Sulfates ab. Für die Alkalien, deren Sulfate gleich stark dissociiert sind, wird x denselben Wert haben. Thomsen fand auch in der That:

	x
Kalium	0·636
Natrium	0·660
Ammonium	0·640

Für die schwächer dissociierten Sulfate des Magnesium und der Schwermetalle muss das x hingegen kleinere Werte haben, und zwar um so kleinere, je geringer der Dissociationsgrad der betreffenden Sulfate ist. Auch das haben Thomsens Versuche bestätigt:

	x
Magnesium	0·590
Mangan	0·586
Eisen	0·573
Zink	0·577
Kupfer	0·553

Die Hydrolyse der Salze schwacher Basen giebt ein weiteres Beispiel für die uns augenblicklich beschäftigende Frage.

Anilinchlorhydrat spaltet sich in seiner wässrigen Lösung zumtheil in Salzsäure und Anilin, es handelt sich also gewissermaßen um das Theilungsgleichgewicht der Salzsäure zwischen den beiden schwachen

Basen Anilin und Wasser. Es mögen sich x Molekeln des Anilinchlorhydrates mit Wasser nach der Gleichung:

$$C_6 H_8 N Cl + H_2 O = C_6 H_8 N (OH) + H Cl$$

umsetzen. Bezeichnen wir das Volum der Lösung mit v, den Dissociationsgrad des Chlorhydrates mit d_1, den des Wassers mit d_2, den des Anilinhydrates mit d_3 und den der Salzsäure endlich mit d_4, so ist die Bedingung für das Gleichgewicht, da wir die Menge des Wassers als constant betrachten können:

$$\frac{1-x}{v} d_1 d_2 = \frac{x^2}{v^2} d_3 d_4 \text{ oder } \frac{v(1-x)}{x^2} = \frac{d_3}{d_2}$$

da die Dissociationsgrade der Salzsäure und des Chlorhydrates sehr angenähert gleich groß sein werden.

Es sei nun das Leitvermögen der Lösung:

$$M_v = (1 - x) \lambda_v + x \lambda_{HCl}$$

da das Leitvermögen der freien Basis zu klein ist, um berücksichtigt werden zu brauchen. Um das λ_v, d. h. das Leitvermögen des unzersetzten Chlorhydrates zu ermitteln, bediente sich Bredig des Kunstgriffes, die Lösung des hydrolisierten Salzes mit überschüssiger Basis zu versetzen und das von der Menge der Basis unabhängige Leitvermögen als das des nicht hydrolisierten Salzes in Rechnung zu bringen. Es ergaben sich für das Anilinchlorhydrat bei der Verdünnung mit Wasser (M_v) sowie bei der Verdünnung mit $^1/_{32}$ (λ_1), beziehlich $^1/_{64}$ (λ_2) normaler Anilinlösung die folgenden Leitvermögen:

v	M_v	λ_1	λ_2
64	106·2	95·9	96·0
128	113·7	98·1	98·2
256	122·0	100·1	100·3
512	131·8	101·4	101·5
1024	144·0	103·3	103·3

Demnach repräsentieren die unter λ_1 und λ_2 verzeichneten Werte das Leitvermögen des unzersetzten Chlorhydrates, und zwar verdienen dieselben ein um so größeres Zutrauen, als eigene Versuche mit Kaliumchlorid erwiesen, dass der Dissociationszustand dieses Salzes durch Zusatz von Anilin nicht wesentlich verändert wird. Wir erhalten demnach durch Auflösung der obigen Gleichung:

$$x = \frac{M_v - \lambda_v}{\lambda_{HCl} - \lambda_v}$$

und

$$\frac{d_3}{d_2} = \frac{v\left(1 - \frac{M_v - \lambda_v}{\lambda_{HCl} - \lambda_v}\right)}{\left(\frac{M_v - \lambda_v}{\lambda_{HCl} - \lambda_v}\right)^2}$$

Da d_2 eine Constante ist, und d_3 wegen seines geringen Wertes sich nur wenig ändern wird, so ist zu erwarten, dass $\frac{d_3}{d_2}$ constant ist. Es ergab sich in der That für Anilinchlorhydrat:

v	M_v	λ_v	100 x	$\frac{d_3}{d_2}$
32	99·6	92·1	2·63	45×10^3
64	106·2	95·1	3·90	40×10^3
128	113·7	98·1	5·47	40×10^3
256	122·0	100·1	7·68	40×10^3

und für das para-Toluidinchlorhydrat:

v	M_v	λ_v	100 x	$\frac{d_3}{d_2}$
32	95·7	89·0	2·33	58×10^3
64	102·1	92·0	3·51	50×10^3
128	108·9	95·0	4·83	52×10^3
256	116·0	97·0	6·60	55×10^3
512	125·0	99·0	9·03	57×10^3

Affinitätscoefficienten und Leitvermögen. Wir werden durch diese Betrachtungen zu dem Schlusse geführt, dass für die chemische Wirkungsfähigkeit einer Substanz ihr Dissociationszustand, mittelbar also ihr Leitvermögen für den Strom maßgebend sei.

Ostwald fand denn auch in der That, dass Säuren von gleichem Leitvermögen gleiche Reactionsfähigkeit haben, wie die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Daten erweisen:

	A	B	λ
Chlorwasserstoff	24·12	21·87	367
Bromwasserstoff	23·70	24·38	367
Jodwasserstoff	23·33	—	366
Salpetersäure	22·06	21·87	363
Chlorsäure	22·78	22·61	355

In dieser Tabelle stehen unter A die durch Katalyse von Methylacetat erhaltenen, unter B die aus der Geschwindigkeit der Zuckerinversion hergeleiteten Reactionsconstanten, während λ die Leitfähigkeit der Säure für eine Verdünnung von 32 Litern ergiebt.

Für schwächere Säuren zeigten sich zunächst Abweichungen; auch die Leitfähigkeit der Basen gieng nicht vollkommen parallel der von Reicher durch Verseifung des Äthylacetates ermittelten Reactionsfähigkeit. Die letztere Abweichung ist durch die Untersuchungen von Conrad und Brückner, sowie besonders von Bugarszky vollständig behoben worden. Der letztere bestimmte die Geschwindigkeit der Verseifung von Methylacetat durch Alkalilösungen und verglich die so gewonnenen Werte für die Reactionsfähigkeiten der Alkalien mit deren Leitvermögen bei gleicher Verdünnung und bei derselben Temperatur.

Setzt man die beiden Größen für Kalihydrat gleich 1, so erhält man:

	Leitvermögen	Affinität
Kalihydrat	1·000	1·000
Natronhydrat	0·930	0·965
Lithionhydrat	0·888	0·972
Barythydrat	0·943	0·944
Strontianhydrat	0·911	0·915
Kalkhydrat	0·897	0·911

Die beiden Zahlenreihen verlaufen vollkommen parallel mit einander, nur das Lithionhydrat, dessen Reindarstellung mit Schwierigkeiten verbunden ist, macht eine Ausnahme.

Alles, was den Dissociationszustand einer gelösten Säure oder Base beeinflusst, muss nach unseren Folgerungen auch auf die chemische Reactionsfähigkeit der betreffenden Verbindung einen Einfluss ausüben. Wakeman fand in der That bei der schon oben besprochenen Untersuchung über die Herabsetzung des Dissociationsgrades von in Wasser gelösten Säuren durch Zusatz von Alkohol, dass auch die Geschwindigkeit, mit der die Säuren invertierend auf den Rohrzucker einwirken, durch Alkoholzusatz bedeutend vermindert wird. Es ergab sich z. B. für Cyanessigsäure die Affinitätsgröße berechnet nach der bekannten Formel:

$$C = \frac{1}{t} \log. \frac{A}{A - x}$$

Lösung in Wasser . . . . C = 4·963
Lösung in verdünntem Alkohol . . . C = 0·8969

und ebenso für Salzsäure:

Lösung in Wasser . . . . C = 40·96
Lösung in verdünntem Alkohol . . . C = 25·26

Es darf allerdings nicht verschwiegen werden, dass nach den Erfahrungen desselben Experimentators die Verminderung des Leitvermögens und die der Reactionsfähigkeit nicht vollkommen parallel verlaufen. Allein das Leitvermögen ist, wie die Abweichungen von dem Ostwald'schen Gesetze es wahrscheinlich machen, dem Dissociationszustande nicht streng proportional, so dass die Schlüsse aus der Theorie der isohydrischen Lösungen durch diesen Mangel an Übereinstimmung nicht tangiert werden.

Autokatalyse. Die Anschauung, dass die chemische Actionsfähigkeit einer Säure in erster Linie von ihrem Dissociationszustande, also von der Anzahl der in der Volumeinheit enthaltenen Wasserstoffionen abhängt, hat eine ebenso unerwartete als merkwürdige Bestätigung durch die Beobachtungen von Henry d. J. gefunden. Derselbe fand für die Umwandlung der γ-Oxyvaleriansäure in das entsprechende Lacton durch starke Säuren, dass der zeitliche Verlauf dieses Processes durch die auf die sogenannten Vorgänge erster Ordnung bezügliche Formel:

$$\frac{dx}{dt} = C\,(A - x)$$

dargestellt wird. Bei der Einwirkung schwacher Säuren, wie z. B. der Essigsäure, und ebenso bei der freiwilligen Umwandlung der Oxysäure in das Lacton erwies sich diese Formel als nicht mehr zutreffend: das C, welches constant sein sollte, nahm im ersten Falle stetig ab, im letzteren stetig zu. Ostwald äußerte die Vermuthung, dass es sich um eine Autokatalyse handle, d. h. dass der in seine Ionen gespaltene Antheil der Oxysäure auf den nicht dissociierten Antheil einwirkt. Die Frage ließ sich besonders gut an der Oxyvaleriansäure untersuchen, da die Umwandlung derselben in das Lacton eine vollständige ist, während sich die Wasserabspaltung bei der Oxybuttersäure nur bis zu einer gewissen Grenze vollzieht.

Betrachten wir zunächst den einfacheren Fall der freiwilligen Lactonbildung.

Nach dem Gesetze von der Massenwirkung muss die Reactionsgeschwindigkeit in jedem Momente proportional sein der Menge der nicht dissociierten Säure, die katalysiert wird, und der Menge der dissociierten Säure, welche die Katalyse bewirkt. Die Concentration der Säure ist $A - x$, wenn A die ursprünglich vorhandene, x die bereits in Lacton verwandelte Menge der Säure bezeichnet. Der dissociierte Antheil der Säure sei $y\,(A - x)$, der nicht dissociierte mithin $(1 - y)\,(A - x)$, so muss:

$$\frac{dx}{dt} = Cy\,(1 - y)\,(A - x)^2 = Cy\,(A - x)^2$$

sein, da $1 - y$ nahezu gleich 1 ist. Es muss nun aber ferner nach dem oben abgeleiteten Gesetze von Ostwald:

$$y^2\,(A - x) = k\,(1 - y)$$

sein, wenn k die Ostwald'sche Dissociationsconstante bezeichnet. Daraus ergiebt sich:

$$y = \frac{1}{2\,(A - x)}\left\{\sqrt{4\,k\,(A - x) + k^2} - k\right\}$$

so dass unsere Differentialgleichung die Form annimmt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{C}{2}\,(A - x)\left\{\sqrt{4\,k\,(A - x) + k^2} - k\right\}$$

also:

$$\int \frac{dx}{(A - x)\left\{\sqrt{4\,k\,(A - x) + k^2} - k\right\}} = \frac{Ct}{2} + \text{Const.}$$

Setzen wir:

$$z^2 = 4\,k\,(A - x) + k^2$$

so nimmt unser Integral die Form an:

$$-2\int \frac{z\,dz}{(z - k)^2\,(z + k)}$$

oder nach der Zerlegung in Partialbrüche:

$$-\int \frac{dz}{(z-k)^2} - \frac{1}{2k}\int \frac{dz}{z-k} + \frac{1}{2k}\int \frac{dz}{z+k}$$

Die Ausführung der Integration liefert:

$$\frac{1}{z-k} - \frac{1}{2k} \log. (z-k) + \frac{1}{2k} \log. (z+k)$$

also:

$$\text{Const.} + \frac{Ct}{2} = \frac{1}{\sqrt{4k(A-x)+k^2}-k} + \frac{1}{2k} \frac{\sqrt{4k(A-x)+k^2}+k}{\sqrt{4k(A-x)+k^2}-k}$$

Wählen wir den Anfangspunkt der Zeit so, dass für t = o, x = o ist, und vernachlässigen wir die Glieder, die in Bezug auf k quadratisch sind, so kommt:

$$\frac{Ct}{2} = \frac{1}{\sqrt{4k(A-x)}-k} + \frac{1}{2k} \frac{\sqrt{4k(A-x)}+k}{\sqrt{4k(A-x)}-k}$$

$$- \frac{1}{\sqrt{4kA}-k} - \frac{1}{2k} \frac{\sqrt{4kA}+k}{\sqrt{4kA}-k}$$

Die Bestimmung der Dissociationsconstante ergab den Wert:

k = 0·0000202

und die Geschwindigkeit der Umwandlung der Säure in Lacton wurde wie folgt ermittelt:

t (Minuten)	A — x	$\frac{C}{2}$
490	31·03	0·00718
1160	24·71	0·00751
1520	22·16	0·00700
1938	19·58	0·00712
2560	16·67	0·00702
3360	13·81	0·00695
4110	11·83	0·00685
4700	10·78	0·00707
5520	9·39	0 00698
	Mittel .	0·00707

Die Concentration der Säure war $\frac{1}{2{\cdot}76}$ normal.

Lässt man B Molekeln einer gleich stark dissociierten Säure auf die Oxyvaleriansäure einwirken, so erhält die Differentialgleichung die Form:

$$\frac{dx}{dt} = Cy\,(A-x)\,(A+B-x)$$

oder da:

$$y^2\,(A+B-x) = k\,(1-y)$$

sein muss:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{C}{2}\,(A-x)\left\{\sqrt{4k(A+B-x)+k^2}-k\right\}$$

Setzt man wieder:

$$4\,k\,(A + B - x) + k^2 = z^2$$

und

$$k^2 + 4\,k\,B = h^2$$

so erhält das Integral die Form:

$$-2\int\frac{z\,dz}{(z-k)\,(z^2-h^2)}$$

dessen Zerlegung in Partialbrüche ergiebt:

$$\int\frac{dz}{(h+k)\,(z+h)} + \frac{1}{2\,B}\int\frac{dz}{z-k} - \frac{1}{h-k}\int\frac{dz}{z-h}$$

Die Ausführung der Integration führt unter der Annahme, dass für $t = o$, $x = o$ ist, sowie unter Vernachlässigung von k^2 zu der Formel:

$$\frac{C\,t}{2} = \frac{1}{\sqrt{4\,B\,k}-k}\log.\frac{\sqrt{4\,k\,(A+B)}-\sqrt{4\,B\,k}}{\sqrt{4\,k\,(A+B-x)}-\sqrt{4\,B}\,k}$$

$$-\frac{1}{4\sqrt{B\,k}+k}\log.\frac{\sqrt{4\,k\,(A+B)}+\sqrt{4\,B\,k}}{\sqrt{4\,k\,(A+B-x)}+\sqrt{4\,B\,k}}$$

$$-\frac{1}{2\,B}\log.\frac{\sqrt{4\,k\,(A+B)}-k}{\sqrt{4\,k\,(A+B-x)}-k}$$

Die dieser Formel zugrunde liegende Annahme von der gleich starken Dissociation mit der Oxyvaleriansäure trifft für die Essigsäure zu. Es hat sich dann auch dieselbe bei den Versuchen von Henry über die Lactonbildung aus der Oxyvaleriansäure bei der Einwirkung der Essigsäure vortrefflich bewährt. So ergab sich bei einem Versuche:

$A = 17{\cdot}62$ $B = 21{\cdot}24.$

t (Minuten)	$A + B - x$	$\frac{C}{2}$
210	37·88	0·00239
390	36·65	0·00288
1170	33·38	0·00261
1860	31·40	0·00235
2640	29·55	0·00240
3300	28·16	0·00242
4080	26·96	0·00238
4710	26·23	0·00235
5550	25·15	0·00241
	Mittel	0·00246

Übrigens hatte schon Hjelt ähnliche Abweichungen für die Phtalidbildung aus Oxymethylbenzoesäure beobachtet und eine nähere Untersuchung von Uno Collan that überzeugend dar, dass es sich auch hier um die katalytische Wirkung des dissociierten Antheiles der gelösten Säure auf den nicht dissociierten handelt.

Es müsste demnach die Autokatalyse verhindert werden, wenn man die Säure in einem nicht dissociierenden Lösungsmittel auflöst. Collan beobachtete in der That, dass eine Lösung von Methyloxybenzoesäure in Aceton selbst in 200 Stunden ihr Titer nicht verändert hatte: es war also kein Phtalid entstanden. Mat hat es mithin mit dem außerordentlich paradoxen Vorgange einer Wasserabspaltung zu thun, zu deren Einleitung Wasser nöthig ist. Ebenso wird nach den Beobachtungen von Henry durch den Zusatz des neutralen Natriumsalzes der Säure die Autokatalyse wesentlich verzögert. Gemäß der oben entwickelten Theorie der isohydrischen Lösungen muss dem so sein, da durch die Gegenwart des Natriumsalzes der Dissociationsgrad der Säure stark herabgesetzt wird.

Affinitätscoefficienten einiger Säuren und Basen. Um zu einem von der Verdünnung unabhängigen Maße der Affinitätsconstanten der Säuren und Basen zu gelangen, hat Ostwald in zweckentsprechender Weise die aus seinem Gesetze:

$$\frac{m^2}{v\,(1 - m)} = \text{const.}$$

sich ergebende Dissociationsconstante vorgeschlagen, da dieselbe ein Maß für die Dissociationsfähigkeit, also auch für die chemische Wirkungsfähigkeit jedes Elektrolyten giebt. Das reiche, in dieser Richtung bereits vorliegende Beobachtungsmaterial ist ausschließlich seinen und seiner Schüler Bemühungen zu danken.

Es würde die unseren Betrachtungen gesteckten Grenzen überschreiten, wollten wir auf die interessanten Ergebnisse dieser Untersuchungen ausführlich eingehen; wir müssen uns damit begnügen, einige der Hauptresultate hervorzuheben.

Vergleichen wir zunächst einige homologe Verbindungen, z. B. die Fettsäuren mit einander, wobei wir als Maß der Affinität die mit 100 multiplicierte Constante der Ostwald'schen Formel benützen, so ergiebt sich:

Ameisensäure	0·0214
Essigsäure	0·00180
Propionsäure	0·00134
Buttersäure	0·00149
Isobuttersäure	0·00144
Valeriansäure	0·00161
Capronsäure	0·00145

Die Affinitätsconstante nimmt also zunächst mit steigendem Moleculargewichte ab, um dann angenähert constant zu bleiben. Ganz ähnliche Verhältnisse hat Reicher bei der Verseifung der Ester gefunden, ebenso Hecht und Conrad bei der Einwirkung der Alkyljodide auf Natriumalkoholate, Mentschutkin und Wassilieff bei der Einwirkung von Alkylhaloiden auf Trimethylamin, sowie Conrad und Brückner bei der Ein-

wirkung von Alkyljodiden auf die Natriumverbindungen verschiedener Ketonsäureester.

Substitution in der Molekel erhöht oder erniedrigt den Affinitätscoefficienten je nach der chemischen Natur des substituierenden Atomes oder Atomcomplexes. Chlor bedingt eine bedeutende Steigerung:

Essigsäure	0·00180
Monochloressigsäure	0·155
Dichloressigsäure	5·140
Trichloressigsäure	121

Die Trichloressigsäure ist schon eine so starke Säure, dass die Ostwald'sche Formel auf sie nicht mehr anwendbar ist, die vorstehende Constante ist aus der Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers berechnet worden.

Bei der Substitution in kohlenstoffreicheren Säuren tritt der die Affinität erhöhende Einfluss des Chlores zwar noch deutlich hervor, jedoch in viel geringerem Maße als bei der Essigsäure:

Milchsäure	0·0138	Buttersäure	0·00149
Trichlormilchsäure	0·465	Trichlorbuttersäure	10

Offenbar spielt hier die räumliche Entfernung der Carboxylgruppe von dem Chlor eine Rolle. Bei der Trichlormilchsäure, wo die Verstärkung der Affinität durch die drei Chloratome auffallend gering ist, dürfte eine wechselseitige Beeinflussung der beiden Substituenten eintreten. Für beides, sowohl für den Einfluss der räumlichen Entfernung als für die wechselseitige Beeinflussung der Substituenten werden wir in der Folge noch Beispielen begegnen.

Brom, Cyan und die Rhodangruppe wirken verstärkend:

Monobromessigsäure	0·138
Cyanessigsäure	0·370
Rhodanessigsäure	0·265

Angesichts der schwach sauren Eigenschaften der Blausäure ist die bedeutende Verstärkung der Essigsäure durch den Eintritt einer Cyangruppe befremdlich; die letztere wirkt stärker wie Chlor, obwohl doch die Wasserstoffverbindung des Chlor zu den stärksten Säuren gehört.

Den Säuren, die man aus dem nicht leitenden Cyanamid durch Substitution eines Wasserstoffatomes durch Säurereste erhält, kommen nach den Messungen von Bader ziemlich bedeutende Affinitätscoefficienten zu:

Acetylcyanamid	0·015
Butyrylcyanamid	0·0112
Isovalerylcyanamid	0·0139
Benzoylcyanamid	0·186

Auffallend ist der Umstand, dass die Rhodanessigsäure einen kleineren Affinitätscoefficienten hat als die Cyanessigsäure, da der Schwefel sonst eine starke Erhöhung der Affinitätscoefficienten bedingt. Vielleicht liegt

der Grund hiefür in dem Umstande, dass sich das Schwefelatom zwischen die Cyangruppe und das Kohlenstoffatom der Methylgruppe schiebt. Die Rhodanessigsäure

$$\begin{array}{l} CH_2 - S - CN \\ | \\ COOH \end{array}$$

geht durch Wasseraufnahme in die Carbaminthioglycolsäure über:

$$\begin{array}{l} CH_2 - S - CONH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

welcher die Affinitätsconstante 0·0246 zukommt. Dieselbe ist also noch immer stärker als die Essigsäure, aber schwächer als die Rhodanessigsäure. Die der letzteren Säure isomere Senfoelessigsäure hat einen auffallend geringen Affinitätscoefficienten (0·000024). Dieselbe kann daher keine Säure mehr sein, sondern muss mit Hantzsch und Liebermann als ein Dioxythiazol:

$$\begin{array}{ccc} CO & - & NH \\ | & & | \\ CH_2 & & CO \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & S & \end{array}$$

betrachtet werden.

Die Hydroxylgruppe wirkt gleichfalls verstärkend auf die Säuren:

Glycolsäure	0·0152
Milchsäure	0·0138
β-Oxypropionsäure	0·00311
Oxyisobuttersäure	0·0106

In dem Unterschiede zwischen der Milchsäure und der β-Oxypropionsäure spricht sich wieder sehr deutlich der Einfluss der räumlichen Entfernung des Substituenten von der Carboxylgruppe aus.

Ersetzt man den Sauerstoff durch Schwefel, so tritt eine weitere Verstärkung ein: Die Thioglycolsäure z. B. ($k = 0·0225$) ist stärker als die Glycolsäure. Eine Ausnahme von dieser Regel macht die Dithioglycolsäure:

$$S\,(CH_2 - COOH)_2$$

mit der Constante 0·048, welche schwächer ist als die Diglycolsäure:

$$O\,(CH_2 - COOH)_2$$

mit der Constante 0·11. Die Dithiodiglycolsäure

$$\begin{array}{l} S - CH_2 - COOH \\ | \\ S - CH_2 - COOH \end{array}$$

ist wieder stärker als die Thioglycolsäure: ihre Constante beträgt: 0·065

Ersetzt man in der Glycolsäure den Wasserstoff der Alkoholhydroxylgruppe durch Alkoholradicale, so erfährt dieselbe eine namhafte Verstärkung:

Methylglycolsäure	0·0335
Äthylglycolsäure	0·0234
Phenylglycolsäure	0·0756

Die Alkohol- und Säurereste haben durchwegs eine verstärkende Wirkung. Von dem Cyanamid wurde schon gesprochen; auch die vollkommen indifferente Amidoessigsäure wird zu einer starken Säure, wenn man den Wasserstoff der Amidogruppe durch Alkohol- oder Säurereste ersetzt:

Phenylamidoessigsäure	0·00390
Hippursäure	0·022
Acetursäure	0·0230
Phtalamidoessigsäure	0·100

Für die Beurtheilung des Einflusses, welchen die räumliche Entfernung der Substituenten auf die Veränderung der Affinitätsconstanten ausübt, bieten die aromatischen Säuren ein besonders geeignetes Material. Vergleicht man die drei isomeren Oxybenzoesäuren mit der Benzoesäure selber:

Benzoesäure	0·0060
Salicylsäure	0·102
m-Oxybenzoesäure	0·00867
p-Oxybenzoesäure	0·00286

so ist der besonders starke Einfluss des Hydroxyl in der Orthostellung evident. Dasselbe Verhältnis finden wir bei anderen substituierten Benzoesäuren wieder:

Chlorbenzoesäuren		Brombenzoesäuren	
Ortho	0·132	Ortho	0·145
Meta	0·0155	Meta	0·0137
Para	0·0093		

Nitrobenzoesäuren

Ortho	0·616
Meta	0·0345
Para	0·0396

Ebenso nach Bader bei den Nitrophenolen:

Ortho	0·000043
Meta	0·0000089
Para	0·000012

Treten mehrere Substituenten, z. B. zwei Hydroxylgruppen in die Benzoesäure ein, so hängt die Affinitätsconstante der entstehenden Dioxybenzoesäure von der Stellung ab, welche die beiden Hydroxylgruppen zu der Carboxylgruppe haben. Die Metadioxybenzoesäure (1 . 2 . 6, C O O H = 1) erweist sich als die weitaus stärkste Säure mit der Constanten 5. Vergleicht man die beiden Oxysalicylsäuren mit einander:

1 . 2 . 3	0·114
1 . 2 . 5	0·108

so zeigt sich, dass der Einfluss der zweiten Hydroxylgruppe in beiden angenähert derselbe ist, da dieselbe sowohl in der Brenzcatechin-o-Carbon-

säure als in der Hydrochinon-o-Carbonsäure dieselbe Stellung zu dem Carboxyl hat. In der Protocatechusäure:

1 . 3 . 4	0·0033

sind die Hydroxylgruppen weiter von der Carboxylgruppe entfernt, dieselbe ist daher schwächer, sogar schwächer als die Benzoesäure, offenbar weil die beiden benachbarten Hydroxylgruppen auf einander einwirken. Sind die Hydroxylgruppen weiter von einander entfernt, so tritt die individuelle Verstärkung seitens jeder derselben wieder deutlich hervor:

β-Resorcylsäure	(1 . 2 . 4)	0·0515
α- „	(1 . 3 . 5)	0·0091

Die beiden Hydroxylgruppen haben dieselbe Stellung zu einander, die stärkere Wirkung der in der Orthostellung zum Carboxyl befindlichen kommt wieder deutlich zum Vorscheine.

Ähnliches ist übrigens, und das erhöht das Zutrauen zu den Schlüssen von Ostwald, durch Conrad und Brückner auf rein chemischem Wege nachgewiesen worden. Bei dem Umsatze der drei isomeren Natriumkresylate mit Methyljodid in alkoholischer Lösung fanden sie, dass die Geschwindigkeit der Reaction durch die relative Stellung der Methyl- und der Hydroxylgruppe zu einander bedingt ist. Es ergab sich für die Reactionsgeschwindigkeit bei 20°:

o-Kresol	0 002764
m- „	0·003012
p- „	0·003341

je weiter also die Methylgruppe von dem Hydroxyl entfernt ist, desto loser ist das Natrium gebunden.

In wie hohem Grade zwei Substituenten sich gegenseitig beeinflussen können, beweisen Ostwalds Messungen mit den beiden Nitrosalicylsäuren. Er erhielt für die Orthosäure (1 2 . 3) 1·57 und für die Parasäure (1 . 2 . 5) 0·89. Die Nitrogruppen haben in beiden Säuren dieselbe Stellung zu der Carboxylgruppe und doch ist ihr Einfluss auf die Affinität der Salicylsäure ein ganz verschiedener infolge ihrer verschiedenen Stellung zu der Hydroxylgruppe.

Die ungesättigten Säuren sind in der Regel stärker als die gesättigten mit gleichem Kohlenstoffgehalte:

Propionsäure	0·00134
Acrylsäure	0·0056
Buttersäure	0·00149
Krotonsäure	0·00204

nur die Tiglinsäure ist schwächer als die Valeriansäure:

Valeriansäure	0·00161
Tiglinsäure	0·000957

Bei den gesättigten Säuren bedingt die Phenylgruppe eine Erhöhung der Affinität. Dasselbe ist auch bei den ungesättigten Säuren zu constatieren, wenn sich das Phenyl in der α-Stellung befindet:

Atropasäure (α-Phenylacrylsäure) 0·0143

Die Zimmtsäure hingegen, in welcher sich das Phenyl in der β-Stellung befindet, ist nicht nur schwächer wie die Atropasäure, sondern auch wie die Acrylsäure selber, denn ihre Affinitätsconstante ist 0·00355.

Für die zweibasischen Säuren ist die Ostwald'sche Formel nicht mehr streng giltig, da die Dissociationsverhältnisse derselben wesentlich andere sind, als die der einbasischen Säuren. Es genügt nicht, einfach die Formel:

$$\frac{C}{C_1^2} = \text{const.}$$

einzuführen, denn die Säuren erleiden einerseits eine Dissociation nach dem Schema:

$$H \qquad H\overset{II}{R}$$

und gleichzeitig tritt ein Zerfall der Molekel nach dem Schema:

$$H, \quad H, \quad \overset{II}{R}$$

ein. Für schwächere Säuren und für gewisse Concentrationen — im Durchschnitte bis m = 0·5 — überwiegt aber die Dissociation nach dem ersten Schema über die andere in so bedeutendem Maße, dass die Formel noch vollkommen anwendbar bleibt. So fand Ostwald z. B. für die Malonsäure:

v	μ	100 m	100 k
16	53·07	14·85	0·159
32	72·32	20·20	0·159
64	97·15	27·15	0·158
128	128·50	39·50	0·157
256	165·90	46·40	0·157
512	208·80	58·60	0·162
1024	253·20	70·80	0·168
2048	294·50	82·80	0·187

Die Constante steigt also, sowie die auf das Maximum als Einheit bezogene Leitfähigkeit den Wert 0·5 übersteigt; bis zu dieser Grenze jedoch ist die Formel vollkommen tauglich zur Bestimmung der Dissociationsconstante.

Auch hier fällt bei homologen Verbindungen die Affinitätsconstante mit steigendem Moleculargewicht:

Malonsäure . . . . 0·158
Bernsteinsäure . . . . 0·00665
Glutarsäure . . . . 0·00475
Adipinsäure . . . . 0·00371
Pimelinsäure . . . . 0·00357

Korksäure	0·00311
Azelainsäure	0·00296
Sebacinsäure	0·00234

Die Daten für die Korksäure und die Azelainsäure sind einer Untersuchung von Bethmann entnommen.

Wir hatten bei den einbasischen Säuren gefunden, dass die Substitution von Wasserstoff durch ein Alkoholradical die Säure verstärkt. Bei den zweibasischen Säuren gilt diese Regel nicht ausnahmslos. Die Malonsäurederivate sind schwächer als die Malonsäure selber: es beträgt nach Ostwald der Affinitätscoefficient der:

Methylmalonsäure	0·087
Äthylmalonsäure	0·127
Dimethylmalonsäure	0·077

ebenso fand Bethmann für die:

Propylmalonsäure	0·113
Isopropylmalonsäure	0·127

Die Säuren sind also durchwegs schwächer als die Malonsäure. dagegen stärker als die ihnen isomeren Derivate der Bernsteinsäure. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass die räumliche Entfernung der beiden Carboxylgruppen hier eine entscheidende Rolle spielt.

Die substituierten Bernsteinsäuren zeigen ein ganz entgegengesetztes Verhalten. Bethmann und Walden fanden:

Bernsteinsäure	0·00665	
Methyl-Bernsteinsäure	0·0086	
Äthyl-Bernsteinsäure	0·0086	
Dimethyl-Bernsteinsäure	0·0082	(asymmetrisch)
„ „	0·0122	(α-symmetrisch)
„ „	0·0204	(β-symmetrisch)

und für die substituierten Glutarsäuren fand Bethmann:

α-Methylglutarsäure	0·0054
α-Dimethylglutarsäure	0·0053
β- „	0·0055

Die Alkoholradicale wirken also in beiden Fällen verstärkend.

Auf die verschiedene räumliche Entfernung der beiden Carboxylgruppen von einander ist die verschiedene Stärke der beiden von Ostwald untersuchten Phtalsäuren zurückzuführen. Er fand:

o-Phtalsäure	0·121
m-Phtalsäure	0·0287

Ostwald hat aus dieser Beobachtung eine interessante Folgerung bezüglich der Constitution der Malein- und der Fumarsäure gezogen. Er fand für die Affinitätsconstanten derselben:

Maleinsäure	1·17
Fumarsäure	0·093

Daraus wäre zu schließen, dass in der Maleinsäure die beiden Carboxylgruppen sich in geringerer räumlicher Entfernung von einander befinden als in der Fumarsäure. Bekanntlich hat Wislicenus aus rein chemischen Erfahrungen denselben Schluss gezogen.

Citracon- und Mesaconsäure stehen nach Wislicenus in derselben Beziehung zu einander wie die Malein- und die Fumarsäure. Ostwald hat denn auch in Übereinstimmung damit gefunden, dass die Citraconsäure die stärkere der beiden Säuren ist:

Citraconsäure	0·340
Mesaconsäure	0·0790

Liebermann hat eine der Zimmtsäure isomere Säure entdeckt, die beim Erwärmen in die gewöhnliche Zimmtsäure übergeht. Die Affinitätsconstanten der beiden Säuren sind:

Zimmtsäure	0·00355
Isozimmtsäure	0·0158

In der letzteren müssen sich also die Carboxyl- und die Phenylgruppe in geringerer Entfernung von einander befinden als in der ersteren: die Isozimmtsäure repräsentiert die labilere Form.

Für eine große Anzahl organischer Basen haben die Untersuchungen von Bredig die Dissociationsconstanten und damit auch die Affinitätsgrößen kennen gelehrt. Von allgemeineren Ergebnissen dieser wertvollen Arbeiten mag Folgendes hervorgehoben werden.

Die Affinitätsconstanten der monosubstituierten Ammoniake weichen nicht wesentlich von einander ab:

Ammoniak	0·0023
Methylamin	0·050
Äthylamin	0·056
Propylamin	0·047
Isopropylamin	0·053
Isobutylamin	0·031
Isoamylamin	0·050

Die zweifach substituierten Ammoniake sind bedeutend stärkere Basen als die einfach substituierten:

Dimethylamin	0·074
Diäthylamin	0·126
Dipropylamin	0·102
Diisoamylamin	0·096

Die dreifach substituierten Ammoniake hingegen sind etwas schwächere Basen:

Trimethylamin	0·0074
Triäthylamin	0·064
Tripropylamin	0·055
Triisobutylamin	0·026

Die quaternären Ammoniumbasen sind bereits so starke Basen, dass das Ostwald'sche Gesetz auf dieselben nicht mehr anwendbar ist.

Isomere Basen des gleichen Substitutionsgrades haben angenähert die gleichen Affinitätsconstanten: es ergiebt sich ein deutlicher, wenn auch geringer Unterschied zwischen der α- und der β-Stellung der Methylengruppe:

Isopropylamin	0·053	Äthylamin	0·056
Propylamin	0·047		
Secund. Butylamin	0·044	Propylamin	0·047
Isobutylamin	0·031		

Für metamere Basen ergiebt sich ausnahmslos der Unterschied, dass die bisubstituierten Ammoniake stärkere Basen sind als die ihnen isomeren monosubstituierten Ammoniake.

Bei der Untersuchung der Diamine ergab sich, dass die Affinitätsgrößen derselben mit der Entfernung der beiden Amidogruppen von einander steigt:

Hydrazin	0·00027
Äthylendiamin	0·0085
Trimethylendiamin	0·035
Tetramethylendiamin	0·051
Pentamethylendiamin	0·073

Es ist nicht überflüssig hervorzuheben, dass die von Ostwald und seinen Schülern gefundenen Affinitätsconstanten nur für die in Wasser gelösten Säuren und Basen Giltigkeit haben. Die Ergebnisse aller Untersuchungen über Affinitätsconstanten stimmen darin überein, dass die chemische Natur des Lösungsmittels einen bedeutenden Einfluss auf den Verlauf eines Processes ausüben kann. Es darf daher nicht wundernehmen, dass, wenn man die in einem anderen Lösungsmittel, etwa verdünntem Alkohol, aufgelösten Säuren auf ihre Affinitätsconstanten untersucht, sich wesentlich andere Werte ergeben, ja dass auch die Reihenfolge der nach der Größe ihrer Affinitätsconstanten geordneten Säuren eine andere wird. Die Theorie der elektrolytischen Dissociation lässt ein derartiges Ergebnis voraussehen, da der Dissociationszustand der Säuren durch Alkoholzusatz zu der Lösung verändert, und zwar in einem für die verschiedenen Säuren verschiedenem Maße geändert wird.

Theorie von Nernst für die gleichzeitige Löslichkeit zweier Elektrolyte. In ganz besonders erfolgreicher Weise hat Nernst die Theorie der elektrolytischen Dissociation in ihren Consequenzen verfolgt und experimentell bestätigt. Wir wollen hier zunächst auf die Anschauungen etwas näher eingehen, zu denen Nernst über die Löslichkeit und deren wechselseitige Beeinflussung bei der Lösung mehrerer Elektrolyte geführt wurde.

Er meint, die Auflösung einer Substanz sei ein der Verdampfung ganz analoger Process; er schreibt daher jedem in Berührung mit einem Lösungsmittel befindlichen Körper eine bestimmte Lösungstension zu, d. h. ein Bestreben seiner kleinsten Theilchen, sich von der festen Substanz loszulösen und in das Lösungsmittel hinein zu zerstreuen. Verfolgen wir diese Analogie weiter, trotzdem sie nach den Untersuchungen von van der Waals nur angenähert richtig sein kann, so muss, gleichwie die Verdampfung flüchtiger Substanzen nur solange vorschreiten kann, bis sich die den jeweiligen Temperaturverhältnissen entsprechende maximale Dampfspannung hergestellt hat, sich auch die Auflösung des festen Körpers nur soweit vollziehen, bis die osmotische Tension der gelösten Theilchen der Lösungstension der noch nicht gelösten das Gleichgewicht hält. Dann ist eine weitere Auflösung unmöglich, die Lösung ist gesättigt.

Nun setzt sich aber, wenn wir einen Elektrolyten in Wasser auflösen, die osmotische Tension desselben aus den Partialtensionen seiner Ionen zusammen, in die er gespalten wird. Bringen wir demnach in die gesättigte Lösung eines nicht zu löslichen Körpers, so dass dieselbe noch immer verdünnt ist, einen Körper, der kein gemeinschaftliches Ion mit der zuerst gelösten Substanz hat, so werden sich die Ionen vollkommen indifferent gegen einander verhalten, das Gleichgewicht wird nicht gestört werden. Hat aber der neu hinzutretende Körper mit der ursprünglichen Substanz ein gemeinschaftliches Ion, so wird das Gleichgewicht gestört, da die Partialspannung des gemeinschaftlichen Ion durch die hinzutretenden Ionen verändert wird; es müssen mithin soviele Ionen aus der Lösung austreten, bis sich das ursprüngliche Gleichgewicht wieder hergestellt hat. Es wird sich also aus der gesättigten Lösung eines Silbersalzes, z. B. Silberacetat, das Salz ausscheiden, sowie man durch Zusatz eines löslichen Silbersalzes oder Acetates den Partialdruck der Kationen oder der Anionen erhöht. Hätte man zu der Lösung des Silberacetates einen nur wenig dissociierten Elektrolyten, z. B. Essigsäure, gesetzt, so hätte keine Ausscheidung des Salzes stattfinden können, da der Partialdruck der Anionen eine nur geringfügige Steigerung erfährt.

Setzen wir in erster Annäherung voraus, die in Frage kommenden Elektrolyte seien in ihren Lösungen vollkommen dissociiert, es betrage die Löslichkeit vor dem Zusatze des fremden Salzes „m_0", nach dem Zusatze desselben „m", x endlich sei die Menge des zugesetzten fremden Ion, so muss:

$$m\,(m + x) = m_0^2$$

sein. Will man den jeweiligen Dissociationsgrad berücksichtigen, so muss man die Menge „m" mit den bezüglichen Activitätscoefficienten α, α', α_0 multiplicieren, so dass man erhält:

$$m\alpha\,(m\alpha + x\alpha') = m_0^2\,\alpha_0^2$$

Lösen wir diese Gleichung in Bezug auf „m" auf, so ergiebt sich:

$$m = -\frac{x}{2} + \sqrt{m_0^2 \left(\frac{\alpha_0}{\alpha}\right)^2 + \frac{x^2}{4}}$$

wenn wir $\alpha = \alpha'$ setzen, d. h. gleich constituierten Salzen angenähert die gleichen Activitätscoefficienten zuschreiben können.

Aus dieser Formel folgt zunächst, dass äquivalente Mengen der zugesetzten Salze die Löslichkeit um gleich viel erniedrigen müssen. Diese Folgerung trifft mit großer Annäherung zu. Es beträgt nach Nernst die Löslichkeit des Silberacetates:

	Zugesetzte Menge von	
	$Na\,C_2\,H_3\,O_2$	$Ag\,N\,O_3$
0·603	0	0
0·0392 — 0·0417	0·061	0·061
0·0280 — 0·0341	0·119	0·119
0·0208 — 0·0195	0·230	0·230

Nehmen wir die Mittelwerte der gefundenen Löslichkeiten und vergleichen wir dieselben mit den aus der Formel berechneten, so erhalten wir:

gefunden	berechnet
0·0404	0·0393
0·0310	0·0285
0·0201	0·0190

Es ist also eine sehr angenäherte Übereinstimmung zu verzeichnen.

Noyes hat sich in eingehender Weise mit dieser Frage beschäftigt und ist zu einer vollkommenen Bestätigung der Nernst'schen Theorie geführt worden.

So ergab sich bei Zusatz von Oxanilsäure zu gesättigten Lösungen von Bromisozimmtsäure, wenn x, d. h. die zugesetzte Menge, sowie m, d. h. die Löslichkeit in Bruchtheilen des Normalgehaltes, angegeben werden.

x	m	
	gefunden	berechnet
0	0·0176	—
0·0272	0·0140	0·0136
0·0524	0·0129	0·0120

Ebenso fand Noyes für die Löslichkeit von Silberbromat bei Zusatz von Kaliumbromat oder Silbernitrat:

x	m		
	$Ag\,N\,O_3$	$K\,Br\,O_3$	berechnet
0	0·00810	0·00810	—
0·00850	0·00510	0·00519	0·00504
0·0146	0·00216	0·00227	0·00206

und für die Löslichkeit von Thalliumchlorid bei Zusatz von Thalliumnitrat oder Salzsäure:

x	m		
	$Tl\,NO_3$	$H\,Cl$	berechnet
0	0·0161	0·0161	—
0·0283	0·00830	0·00836	0·00783
0·0560	0·00571	0·00565	0·00508
0·1468	0·00332	0·00316	0·00253

Das Phänomen verläuft also in allen diesen Fällen dem Sinne nach in einer der Theorie vollkommen entsprechenden Weise, während die absoluten Werte der berechneten Löslichkeiten nicht selten von den direct gefundenen bedeutend abweichen. Der Grund dieser Abweichungen liegt wahrscheinlich in der nicht mit vollkommener Schärfe erfüllten Voraussetzung von der Gleichheit des Dissociationsgrades.

Es ist für einen ternären Elektrolyt, wie z. B. das Bariumchlorid, nicht leicht a priori zu entscheiden, in welcher Weise er dissociiert ist, ob in die beiden Ionen Ba Cl und Cl oder in die drei Ionen Ba, Cl, Cl. Die Gefrierpunktserniedrigungen, welche derartige Lösungen zeigen, machen es allerdings wahrscheinlich, dass eine Dissociation in drei Ionen stattgefunden hat. Die Versuche von Noyes über die Löslichkeit von Thalliumchlorid nach Zusatz von Thalliumnitrat und Salzsäure einerseits, Bariumchlorid anderseits haben eine weitere Instanz zugunsten dieser Anschauung erbracht. Er fand:

x	m	
	$Tl\,NO_3 + H\,Cl$	$Ba\,Cl_2$
0	0·0161	0·0161
0·0283	0·00833	0·00857
0·1468	0·00324	0·00323

Das Bariumchlorid wirkt also wie Thalliumnitrat und Salzsäure zusammen, wodurch seine Spaltung in Barium und zwei Chlorionen erwiesen ist.

Die Versuche von Kopp, Karsten, Rüdorff u. a. sind alle mit leicht löslichen Salzen ausgeführt, deren gesättigte Lösungen daher mehr oder weniger concentriert sind. Bei unseren bisher sehr lückenhaften Kenntnissen über den Dissociationszustand der Salze in concentrierteren Lösungen ist eine Prüfung der Theorie für diese Salze ausgeschlossen. Immerhin aber ist es bemerkenswert, dass nach den Rechnungen von Noyes die Beobachtungen der Theorie nicht widersprechen. Auf einige scheinbare Widersprüche kommen wir in der Folge zurück.

Noyes hat aus seinen Versuchen über die wechselseitige Beeinflussung der Löslichkeit zweier Salze Rückschlüsse auf den Dissociationszustand der Salze machen wollen. Es ergiebt sich in der That, wenn man den Dissociationszustand gleich constituierter Salze als gleich voraussetzt:

$$\alpha^2\, m\, (m + x) = m_0^2\, \alpha_0^2\ .$$

wenn α_0 beziehlich α die Activitätscoefficienten des Salzes vor, beziehlich

nach dem Zusatze des fremden Salzes bezeichnen. Da der Theorie gemäß der nicht dissociierte Antheil keinerlei Einfluss auf die Löslichkeit ausüben soll, so muss:

$$m\,(1 - \alpha) = m_0\,(1 - \alpha_0)$$

sein. Durch Elimination von α_0 aus diesen beiden Gleichungen ergiebt sich dann:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{x}\left\{1 + \sqrt{1 + \frac{x}{m}}\right\}$$

Die so ermittelten Werte für den Dissociationsgrad stimmen mit dem aus dem Leitvermögen unter der Voraussetzung strenger Proportionalität abgeleiteten durchaus nicht überein. So ergab sich für den Dissociationsgrad des Thalliumnitrates und der Salzsäure bei den unter c verzeichneten Concentrationen:

		Aus dem Leitvermögen	
c	α	$Tl\,NO_3$	$H\,Cl$
0·0161	0·925	0·906	0·979
0·0366	0·824	0·867	0·969
0·0617	0·795	0·829	0·953
0·1000	0·730	0·792	0·935
0·1501	0·673	0·753	0·921

und ebenso für Kaliumchlorid:

c	α	Aus dem Leitvermögen
0·016	0·938	0·933
0·030	0·887	0·910
0·050	0·843	0·891
0·100	0·748	0·861
0·200	0·652	0·828

Die Abweichungen zwischen den aus dem Leitvermögen und aus der Löslichkeit abgeleiteten Dissociationsgraden sind also besonders für die concentrierteren Lösungen sehr bedeutende. Noyes trug kein Bedenken, die Proportionalität zwischen dem Leitvermögen und dem Dissociationsgrade in Zweifel zu ziehen, und führte als Instanz zugunsten dieser Ansicht den Umstand an, dass sich bei Benützung der von ihm ermittelten Dissociationsgrade das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz auch für starke Elektrolyte als giltig erweist. Letzteres ist ein Trugschluss, denn das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz liegt der Berechnung des Dissociationsgrades zugrunde, muss also, falls man richtig gerechnet hat, für die mit seiner Hilfe berechneten Dissociationsgrade zutreffen.

Die Frage ist in directer Weise von Goodwin geprüft worden.

Gemäß der später zu besprechenden Theorie von Nernst über die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen beträgt die Potentialdifferenz zwischen einem Metalle und der Lösung eines Salzes desselben:

$$E_1 = 0{\cdot}860 \frac{T}{n} \log. \frac{P}{p_1} \times 10^{-4} \text{ Volt}$$

wo P eine von der chemischen Natur des Metalles abhängige Constante, p_1 den osmotischen Druck der Kationen in der das Metall bespülenden Lösung, T die absolute Temperatur und n die Wertigkeit des Metalles bezeichnet. Hat der osmotische Druck der Kationen den Wert p_2, so beträgt die Potentialdifferenz:

$$E_2 = 0{\cdot}860 \frac{T}{n} \log. \frac{P}{p_2} \times 10^{-4} \text{ Volt.}$$

Schaltet man zwei derartige Elektroden gegen einander, so erhält man eine Combination von der elektromotorischen Kraft:

$$E_2 - E_1 = 0{\cdot}860 \frac{T}{n} \log. \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4} \text{ Volt.}$$

Um für schwer lösliche Salze, wie Thalliumchlorid, verschieden concentrierte Lösungen herzustellen, benützte Goodwin den Kunstgriff, das Salz bis zur Sättigung in der Lösung eines leichter löslichen Salzes mit gleichem Anion, anderseits in der Lösung eines Salzes aufzulösen, das kein Ion mit dem schwer löslichen Salze gemeinsam hat. Nach der soeben entwickelten Theorie muss dann die erstere Lösung verdünnter sein als die letztere und die elektromotorische Kraft einer solchen Combination wäre gegeben durch den Ausdruck:

$$E = 0{\cdot}860 \frac{T}{n} \log. \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4} \text{ Volt} + \Pi$$

wo Π die Potentialdifferenz zwischen den beiden als Lösungsmittel fungierenden Lösungen giebt. Dieselbe kann nur dann nennenswerte Beträge erreichen, wenn die beiden Lösungen nicht von gleicher Concentration sind; ist diese Bedingung erfüllt, so kann man das Π unbedenklich vernachlässigen.

Es sei nun die Combination zusammengestellt:

Thallium	Thalliumchlorid in Kaliumchlorid	Thalliumchlorid in Kaliumnitrat	Thallium

An Stelle des metallischen Thallium wurde, um Elektroden von stets gleicher Oberflächenbeschaffenheit zu haben, ein flüssiges Thalliumamalgam benützt. Bezeichnen wir mit p_1 den osmotischen Druck der Thalliumionen in der Kaliumnitratlösung, mit p_2 dieselbe Größe in der Kaliumchloridlösung, so muss, da $p_1 > p_2$ ist, der Strom von dem Kaliumchlorid zu dem Kaliumnitrat fließen. Je geringer die Concentration der Kaliumsalzlösungen ist, desto größer wird p_2, desto kleiner also die elektromotorische Kraft der Kette sein, da p_1 von der Concentration der Kaliumsalzlösungen unabhängig ist. Diese Folgerung der Theorie hat sich bestätigt:

Concentration der Kaliumsalzlösungen	E
0·2	0·0590 Volt
0·1	0·0442 „
0·05	0·0301 „
0·025	0·0177 „

Für gleich concentrierte Lösungen der entsprechenden Natriumsalze ergeben sich der Theorie entsprechend dieselben Werte für die elektromotorische Kraft.

Zur quantitativen Prüfung kann man sich der in Frage stehenden Theorie von Nernst über die Beeinflussung der Löslichkeit bedienen. Für p_1 ist einfach $m_0\ \alpha_0$ zu setzen, wenn m_0 die Löslichkeit des Thalliumchlorides in Wasser, α_0 dessen Dissociationsgrad in einer gesättigten, wässrigen Lösung bezeichnet. Beträgt die Löslichkeit des Thalliumchlorides in einer Kaliumchloridlösung, welche x Molekeln des Kaliumchlorides enthält, m, sein Dissociationsgrad α, der des Kaliumchlorides α_1, so ist den früheren Entwicklungen gemäß:

$$m_0\ (1 - \alpha_0) = m\ (1 - \alpha)$$
$$(m_0\ \alpha_0)^2 = m\ \alpha\ (m\ \alpha + x\ \alpha_1)$$

also:

$$m\ \alpha = p_2 = {}^1/_2 \left\{ \sqrt{x^2\ \alpha_1{}^2 + 4\ m_0{}^2\ \alpha_0{}^2} - x\ \alpha_1 \right\}$$

Das p_2 ist leicht zu berechnen, wenn man die von Nernst und Noyes gemachte Voraussetzung adoptiert, dass $\alpha = \alpha_1$ ist. So ergab sich:

x	E gefunden	E berechnet
0·2	0·0589 Volt	0·0553 Volt
0·1	0·0440 „	0·0417 „
0·05	0·0299 „	0·0284 „
0·025	0·0179 „	0·0167 „

Für die beiden verdünnteren Lösungen ist die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten eine sehr gute, für die concentrierteren Lösungen ergeben sich dagegen Abweichungen, die nach Goodwin die Grenze der Beobachtungsfehler überschreiten. Den Grund für diese Abweichungen sucht Goodwin in dem nicht vollständigen Zutreffen der Annahme, dass die beiden Chloride in der gemischten Lösung gleich stark dissociiert sind. Er schlägt daher für die Berechnung von p_2 einen anderen Weg ein.

Er nimmt die von ihm ermittelten elektromotorischen Kräfte, sowie die von Noyes bestimmten Löslichkeiten als richtig an und berechnet daraus den Dissociationsgrad. Es ist nach der obigen Formel, da $n = 1$ zu setzen ist:

$$\log. \frac{m_0\ \alpha_0}{m\ \alpha} = \frac{E}{0{\cdot}860\ T \times 10^{-4}}$$

oder für die Temperatur von 25° C, bei welcher er seine Messungen ausführte:

$$\log. \frac{m_0 \alpha_0}{m \alpha} = \frac{E}{0\cdot0256}$$

mithin:

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = \frac{m_0}{m} \frac{1}{e^{\frac{E}{0\cdot0256}}}$$

wenn e die Basis der natürlichen Logarithmen bezeichnet. Die zweite Gleichung, die zur Berechnung der beiden Unbekannten nöthig ist, liefert der erste Satz der Nernst'schen Theorie:

$$m_0 (1 - \alpha_0) = m (1 - \alpha)$$

Die so für α_0 berechneten Werte sind:

Concentration der Kaliumlösungen	α_0
0·2	92·6
0·1	91·8
0·05	91·7
0·025	91·4

Die vier Werte sind von einer bemerkenswerten Constanz und stimmen auch mit dem aus dem Leitvermögen abgeleiteten Werte:

$$\alpha_0 = 90\cdot7$$

sehr angenähert überein.

Ist das α_0 bekannt, so lassen sich α_1 und α berechnen nach den Formeln:

$$\alpha_1 = \frac{2 m_0 \alpha_0 - (m_0 - m)}{x \left(\frac{m_0 \alpha_0}{m_0 - m} - 1 \right)}, \quad \alpha = \frac{(m_0 - m)^2}{m \{ x \alpha_1 - 2 (m_0 - m) \}}$$

Die nach diesen Formeln berechneten Werte sind:

Concentration der Kaliumlösungen	α_1	α
0·2	84·2	47·6
0·1	81·6	64·9
0·05	86·5	76·5
0·025	89·4	83·7

Die beiden Werte sind also keineswegs gleich groß, sondern, während sich die Dissociation des Kaliumchlorides nur wenig mit zunehmender Verdünnung ändert, steigt die des Thalliumchlorides schnell an.

Goodwin hat, um diesen Befund einer weiteren Prüfung zu unterziehen, den Dissociationsgrad des Thalliumchlorides in gemischten Lösungen mit den Chloriden des Kalium und des Natrium aus dem Leitvermögen berechnet unter der Voraussetzung, dass sich die Dissociation der Alkalichloride nicht wesentlich ändert. Er vergleicht diese Werte mit dem aus dem zweiten Satze der Löslichkeitstheorie unter der Voraussetzung der Constanz von α_1 hergeleiteten Werte, indem er zur Berechnung von α_1 einerseits das Leitvermögen, anderseits die von Jones ermittelte Gefrierpunktserniedrigung benützt. Die erhaltenen Resultate sind:

Concentration der K Cl-Lösung	Leitvermögen	Löslichkeitstheorie α_1 (Leitverm.)	α_1 (Gefrierpunkt)
0·2	—	48·6	49·2
0·1	61·2	61·7	63·2
0·05	72·0	74·7	76·7
0·025	80·8	82·7	84·4

Die Werte stimmen vollkommen befriedigend unter einander überein.

Diese Resultate der elektrometrischen Messungen von Goodwin sind, soweit sie die Proportionalität zwischen Leitvermögen und Dissociationsgrad wahrscheinlich machen, auch durch neuere Versuche über die Löslichkeitsbeeinflussung bestätigt worden.

Noyes und Abbot modificierten die älteren Messungen des ersteren dahin, dass sie für zwei schwer lösliche Salze die Löslichkeit in reinem Wasser so wie in der gemischten Lösung beider ermittelten.

Bezeichnen wir für die beiden Salze die Löslichkeiten in reinem Wasser, ausgedrückt in Grammmoleculargewichten pro Liter mit m_0 beziehlich m'_0, die Löslichkeiten in der gemischten Lösung mit m beziehlich m', die bezüglichen Dissociationscoefficienten ferner mit a_0 und a beziehlich a'_0 und a', so ergeben die beiden Principe der Nernst'schen Theorie die vier Gleichungen:

$$m_0 (1 - a_0) = m (1 - a)$$
$$m'_0 (1 - a'_0) = m' (1 - a')$$
$$m_0^2 a_0^2 = m a (m a + m' a')$$
$$m'^2_0 a'^2_0 = m' a' (m' a' + m a)$$

die zur Berechnung der vier Dissociationscoefficienten genügen, da die Größen „m" experimentell bestimmbar sind.

Noyes und Abbot berechneten für jedes der Salze das a_0 beziehlich a'_0. Aus den obigen Gleichungen ergiebt sich, wenn wir:

$$m_0 - m = d; \quad m'_0 - m' = d'$$

setzen:

$$a_0 = \frac{1}{m_0} \left\{ d + \frac{4\,d\,d' + d'^2 - d^2}{4\,d} + \sqrt{d\,d' + \left(\frac{4\,d\,d' + d'^2 - d^2}{4\,d}\right)^2} \right.$$

Für diese Größe muss sich aus den verschiedenen Combinationen derselbe Wert berechnen, und außerdem hat die Ermittlung des auf die reine wässrige Lösung bezüglichen Dissociationscoefficienten den Vortheil, dass man die mit Hilfe der Löslichkeitsbeeinflussung erhaltenen Werte mit dem aus dem Leitvermögen $\left(a_0 = \frac{\lambda_{mo}}{\lambda\infty}\right)$ abgeleiteten direct vergleichen kann.

Die bei 39°.75 C. mit dem Chlorid, dem Bromat und dem Sulfocyanat des Thallium ausgeführten Versuche ergaben:

Löslichkeit	von Tl Cl	von Tl C N S
In reinem Wasser	0·02523 ± 0·000028	0·02773 ± 0·000053
Neben $Tl\ Br\ O_3$	0·01952 ± 0·000021	0·02210 ± 0·000010

	von Tl Cl	von $Tl\ Br\ O_3$
In reinem Wasser	0·02523 ± 0·000028	0·02216 ± 0·000025
Neben Tl C N S . . .	0·01807 ± 0·000004	0·01496 ± 0·000018

	von Tl C N S	von $Tl\ Br\ O_3$
In reinem Wasser	0·02773 ± 0·000053	0·02216 ± 0·000025
Neben Tl Cl	0 02149 ± 0·000044	0·01567 ± 0·000015

Daraus berechnet sich der Dissociationscoefficient für die betreffenden Salze in den bei 39°.75 gesättigten wässrigen Lösungen:

Tl Cl : 100 a_0 = 86·5 ± 0·7 aus den Versuchen mit Tl C N S
= 86·5 ± 0·4 „ „ „ „ $Tl\ Br\ O_3$
Tl C N S : 100 a_0 = 86·7 ± 0·4 „ „ „ „ Tl Cl
= 86·6 ± 0·4 „ „ „ „ $Tl\ Br\ O_3$
$Tl\ Br\ O_3$: 100 a_0 = 89·9 ± 0·4 „ „ „ „ Tl Cl
= 91·1 ± 0·7 „ „ „ „ Tl C N S

Die Übereinstimmung der beiden für jedes Salz erhaltenen Werte spricht entschieden für die Richtigkeit der der Berechnung zugrunde liegenden Principien der Nernst'schen Theorie. Aber nicht genug an dem; die aus den Löslichkeitsversuchen berechneten Dissociationscoefficienten stimmen, wie die Messungen derselben Experimentatoren erwiesen haben, vollkommen mit denen überein, die man aus dem Leitvermögen unter der Voraussetzung strenger Proportionalität zwischen dem Leitvermögen und dem Dissociationszustande ableitet. Es ergab sich für dieselbe Temperatur (39°.75 C):

Salz	Moleculares Leitvermögen in der bei 39°.75 C gesättigten wässrigen Lösung λ_{mo}	λ_∞	$100\ \frac{\lambda_{mo}}{\lambda_\infty}$	100 a_0
Tl Cl	158·1	182·6	86·6 ± 0·1	86·5 ± 0·3
$Tl\ Br\ O_3$	140·8	158·2	89·0 ± 0·1	90·2 ± 0·4
Tl C N S	145·5	169 9	85·6 ± 0·1	86·6 ± 0·3

Es ist nun aber eine Reihe von Elektrolyten bekannt, die ein gemeinschaftliches Ion enthalten, die also der Theorie nach eine wechselseitige Erniedrigung der Löslichkeit bedingen sollten, welche aber im Gegentheile eine Erhöhung derselben hervorrufen. So beträgt z. B. die Löslichkeit des Kaliumnitrates und des Bleinitrates in reinem Wasser bei 20°:

3·08 beziehlich 3·37

Äquivalente, während für das Gemisch der Salze die Löslichkeit gleich

6·04 beziehlich 5·76

Äquivalente ist. Ähnliches gilt für Kaliumnitrat und Strontiumnitrat, Sublimat und Kochsalz oder Salzsäure u. dgl. m.

Noyes und Leblanc haben diese Anomalie näher untersucht, und zwar legten sie sich in erster Linie die Frage vor, ob die Erhöhung der Löslichkeit nicht durch die Entstehung von Doppelsalzen bedingt sei.

Die Verhältnisse gestalten sich besonders auffallend für Sublimat und Salzsäure. Da das geringe Leitvermögen des Sublimates es wahrscheinlich macht, dass dasselbe nur wenig dissociiert ist, ein Schluss, der auch durch die Gefrierpunkte seiner Lösungen nahegelegt wird, so sollte seine Löslichkeit durch Salzsäure nicht wesentlich beeinflusst werden, falls nicht Doppelverbindungen entstehen. Nun sind derartige Verbindungen von Boullay, Ditte und Neumann in der That dargestellt worden. Der letztere schreibt den von ihm bei — 12° C erhaltenen Krystallen die Zusammensetzung $Hg\ Cl_2 + 2\ H\ Cl$ zu. Zur Entscheidung der Frage, ob man derartige Verbindungen auch in verdünnteren Lösungen annehmen kann, bedienten sich Noyes und Leblanc der Gefrierpunktsbestimmungen. Sie fanden:

Gehalt der Lösung	Gefrierpunkt	Differenz
$^1/_1$ norm. H Cl	— 3°.965	
		+ 0·180
„ „ „ + $^1/_8$ $Hg\ Cl_2$	— 3°.785	
		+ 0·225
„ „ „ + $^2/_8$ „ „	— 3°.560	
		+ 0·125
„ „ „ + $^3/_8$ „ „	— 3°.435	
		+ 0·085
„ „ „ + $^4/_8$ „ „	— 3°.350	
		— 0·030
„ „ „ + $^5/_8$ „ „	— 3°.380	
		— 0·015
„ „ „ + $^6/_8$ „ „	— 3°.395	

Es ist auffallend, dass der Zusatz von Sublimat statt einer Erniedrigung des Gefrierpunktes, wie man erwarten sollte, eine Erhöhung desselben hervorruft, und zwar zeigte sich dieselbe Erscheinung auch bei der Anwendung von verdünnterer Salzsäure. Diese Gefrierpunktserhöhung hält bei allen Concentrationen an, bis sich auf eine Molekel Salzsäure eine halbe Molekel Sublimat in der Lösung befindet, um dann der normalen Gefrierpunktserniedrigung Platz zu machen. Man könnte nun vielleicht meinen, die Erhöhung des Gefrierpunktes hätte darin ihren Grund, dass der Dissociationsgrad der Salzsäure durch den Zusatz von Sublimat zurückgegangen sei. Das Leitvermögen der Salzsäure sinkt in der That, sowie man Sublimat hinzufügt, allein das könnte auch ebenso gut in der geringeren Beweglichkeit des complexen Ion $Hg\ Cl_4$ seinen Grund haben. Um diese Frage zu entscheiden, bestimmten die beiden genannten Forscher den Affinitätscoefficienten der Chlorquecksilbersäure: war derselbe gleich dem der Salzsäure, so mussten die beiden Säuren in der Volumeinheit gleich viele Wasserstoffionen enthalten, sich mithin im gleichen Dissociationszustande befinden. Versuche über die katalytische Zersetzung des

Methylacetates durch die beiden Säuren ergaben für die betreffenden Affinitätscoefficienten:

24·2 für Salzsäure

24·3 „ Chlorquecksilbersäure,

d. h. gleiche Werte. Daraus folgt, dass die Erhöhung des Gefrierpunktes, sowie die Erniedrigung des Leitvermögens auf die Bildung complexer Molekeln zurückzuführen ist, so dass auch die anormale Löslichkeit des Sublimates in Salzsäure ihre ungezwungene Erklärung findet.

Theorie der Diffusion von Nernst. Wir wollen zum Schlusse dieser Betrachtungen über die Theorie der elektrolytischen Dissociation noch mit wenigen Worten auf die Diffusionstheorie von Nernst eingehen, die die Beziehungen zwischen dem Leitvermögen und der Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Elektrolyte in überraschender Weise klargelegt hat.

Es ist klar, dass bei der Berührung zweier Flüssigkeitsschichten, in denen der gelösten Substanz ein verschiedener osmotischer Druck zukommt, die letztere von den Stellen höheren Druckes zu den niederen Druckes wandern wird, bis sich die Druckunterschiede ausgeglichen haben. Wir denken uns einen Cylinder von constantem Querschnitte und setzen voraus, die Concentration sei in jedem Querschnitte eine constante. Nehmen wir an, die Diffusion finde in der Richtung der x statt, der osmotische Druck an der Stelle x sei p, so beträgt die auf die Schicht $q\,dx$ wirkende Kraft:

$$- q\,dp$$

da dieselbe in der Richtung des abnehmenden osmotischen Druckes wirken muss. Es sei c die Concentration, ausgedrückt durch die Anzahl der Grammmoleculargewichte, die in einem Cubikcentimeter der Lösung enthalten sind, so wirkt in x auf jede Molekel die Kraft:

$$- \frac{q\,dp}{c\,q\,dx} = - \frac{dp}{c\,dx}$$

Bezeichnen wir ferner die Kraft, die auf die Molekel einwirken muss, um ihr die Geschwindigkeit 1 zu ertheilen, mit k, so wird die Substanzmenge, die während der Zeit z den Querschnitt passiert, betragen:

$$S = - \frac{qz}{k} \frac{dp}{dx}$$

falls der Concentrationsunterschied innerhalb zweier um die Längeneinheit von einander entfernten Schichten gleich 1 ist. Nun ist aber, falls keine Polymerisation eintritt, der osmotische Druck der Concentration direct proportional, wir erhalten demnach:

$$p = p_0\,c \text{ und } \frac{dp}{dx} = p_0 \frac{dc}{dx}$$

wenn p_0 den der Concentration 1 entsprechenden osmotischen Druck bezeichnet. Es wird mithin:

$$S = - \frac{qz}{k} p_0 \frac{dc}{dx}$$

Das ist das bekannte, von Fick für die Diffusion aufgestellte Elementargesetz, welches demnach für die verdünnten Auflösungen von Nichtelektrolyten, auf welche sich unsere bisherigen Betrachtungen beziehen, streng giltig sein muss.

Um die Vorgänge bei der Diffusion eines Elektrolyten rechnerisch verfolgen zu können, wollen wir die vereinfachende Annahme machen, dass derselbe die Verbindung eines einwertigen Kation mit einem einwertigen Anion sei. Wir nehmen ferner an, die zu betrachtende Lösung des Elektrolyten sei so verdünnt, dass derselbe als vollständig in seine Ionen zerlegt betrachtet werden kann. Da unter diesen Voraussetzungen der osmotische Druck für die beiden Ionen denselben Wert hat, so erhalten wir für die auf jedes Ion wirkende Kraft:

$$- \frac{1}{c} \frac{dp}{dx}$$

und die während der Zeit z durch den Querschnitt q wandernde Menge der Ionen wird sein:

$$S'_a = - \frac{qz}{J_a} p_0 \frac{dc}{dx}$$

$$S'_k = - \frac{qz}{J_k} p_0 \frac{dc}{dx}$$

wenn J_a beziehlich J_k die Kräfte bezeichnen, welche auf das Anion beziehlich das Kation einwirken müssen, um denselben die Geschwindigkeit 1 zu ertheilen. Dieselben sind begreiflicherweise den Beweglichkeiten der Ionen:

$$u = (1 - n)\,\lambda, \qquad v = n\lambda$$

wo alle Buchstaben die schon wiederholt gebrauchte Bedeutung haben, verkehrt proportional. Da nun nach unseren früheren Auseinandersetzungen im allgemeinen $J_a \gtrless J_k$ ist, so würden bald auf beiden Seiten des Querschnittes q nicht mehr gleich viele Ionen sein, sondern die Anzahl der schneller wandernden hätte in der Richtung der Diffusion zugenommen gegen die der langsamer wandernden. Es würde sich also im Inneren der leitenden Flüssigkeit eine elektrische Ladung ausbilden, da jedes Ion als der Träger einer bestimmten Elektricitätsmenge zu betrachten ist. Das ist aber nach den Grundgesetzen der Elektrostatik unmöglich, es muss also irgend eine secundäre Kraft zur Wirkung kommen, wodurch die weniger beweglichen Ionen beschleunigt, die beweglicheren dagegen verlangsamt werden.

Wir können uns mit Nernst das Zustandekommen dieser secundären Wirkung folgendermaßen vorstellen. Denken wir uns z. B. zwei verschieden concentrierte Lösungen von Chlorwasserstoff mit einander in Berührung. In beiden Lösungen werden die mit entgegengesetzten Elektricitäten geladenen Ionen den gleichen osmotischen Druck haben. Sowie jedoch die Diffusion beginnt, muss die verdünntere Lösung reicher an

Wasserstoffionen, die concentriertere daher reicher an Chlorionen werden, da sich die Wasserstoffionen beiläufig sechsmal so schnell bewegen als die Chlorionen. Die Folge davon wird sein, dass sich an der Oberfläche der verdünnteren Lösung eine positiv geladene Schicht, an der der concentrierteren Lösung dagegen eine negativ geladene Schicht ausbildet, wodurch die weitere Bewegung der Wasserstoffionen zur verdünnteren Lösung verzögert, die der Chlorionen dagegen beschleunigt wird. Sind nun u und v die Geschwindigkeiten, welche die Kationen beziehlich die Anionen unter dem Einflusse derselben Kraft erlangen, so muss für den stationären Zustand:

$$u\left(\frac{1}{c}\frac{dp}{dx} - \frac{dP}{dx}\right) = v\left(\frac{1}{c}\frac{dp}{dx} + \frac{dP}{dx}\right)$$

sein, da erfahrungsgemäß gleich viele Kationen und Anionen diffundieren. P bezeichnet das Potential der besagten Doppelschicht. Es ergiebt sich aus dieser Gleichung:

$$\frac{dP}{dx} = \frac{1}{c}\frac{u - v}{u + v}\frac{dp}{dx}$$

und die Menge der Ionen, welche durch diese Kraft während der Zeit z durch den Querschnitt q getrieben wird, beträgt:

$$S''_a = -\frac{qz}{J_a}\frac{u - v}{u + v}\frac{dp}{dx}$$

$$S''_k = -\frac{qz}{J_k}\frac{v - u}{u + v}\frac{dp}{dx}$$

Somit erhalten wir für die Gesammtmenge der während der Zeit z durch den Querschnitt q wandernden Ionen:

$$S_a = S'_a + S''_a = -\frac{qz}{J_a}\frac{2u}{u + v}\frac{dp}{dx} = -\frac{qz}{J_a}\frac{2u}{u + v}p_o\frac{dc}{dx}$$

$$S_k = S'_k + S''_k = -\frac{qz}{J_k}\frac{2v}{u + v}\frac{dp}{dx} = -\frac{qz}{J_k}\frac{2v}{u + v}p_o\frac{dc}{dx}$$

Nun ist nach den Bestimmungen von Kohlrausch:

$$J_a = \frac{1}{v}\,0{\cdot}8917 \times 10^4 \text{ und } J_k = \frac{1}{u}\,0{\cdot}8917 \times 10^4$$

so dass wir erhalten:

$$S_a = S_k = -1{\cdot}121\, q z p_o \frac{2uv}{u + v}\frac{dc}{dx} \times 10^{-4}$$

Der Fick'sche Diffusionscoefficient giebt die Salzmenge an, die bei dem Concentrationsgefälle 1 während eines Tages durch den Querschnitt wandert; wir erhalten demnach:

$$d = \frac{uv}{u + v}\,0{\cdot}04768 \times 10^8$$

Nernst setzt gemäß den Messungen von Kohlrausch und Ostwald für stark verdünnte Lösungen:

	K	NH$_4$	Na	Li	Ag	H			
10^7 u. .	60	58	37	28	49	315			
	Cl	Br	J	NO$_3$	ClO$_3$	$C_2H_3O_2$	OH	COOH	$C_6H_5SO_3$
10^7 v. .	63	64	64	56	49	30	66	43	27

und berechnet demnach folgende Diffusionscoefficienten, die den gefundenen gegenübergestellt sind:

	d_{18} gefunden	d_{18} berechnet		d_{18} gefunden	d_{18} berechnet
H Cl	2·30	2·49	$C_6H_5SO_3Na$	0·74	0·74
HNO_3	2·22	2·27	K Cl	1·29	1·47
K HO	1·85	2·10	K Br	1·40	1·48
Na HO	1·40	1·45	K J	1·34	1·48
Na Cl	1·08	1·12	KNO_3	1·22	1·38
Na Br	1·08	1·12	$(NH_4)Cl$	1·30	1·44
Na J	1·05	1·12	Li Cl	0·97	0·92
$NaNO_3$	1·03	1·06	Li Br	1·05	0·93
Na COOH	0·95	0·95	Li J	0·94	0·93
$NaC_2H_3O_2$	0·78	0·79	$AgNO_3$	1·27	1·25

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten, welche letzteren den Untersuchungen von Scheffer, Schuhmeister, de Heen, Wroblewski, Graham u. a. entnommen sind, muss angesichts der Unsicherheit, welche sowohl den gemessenen Diffusionsconstanten, als auch den Werten der Ionengeschwindigkeit noch anhaftet, als eine überraschend gute bezeichnet werden.

Einige von Kawalki ausgeführte Bestimmungen über die Diffusionsgeschwindigkeit von Elektrolyten in sehr verdünnten Lösungen bestätigen die Theorie von Nernst gleichfalls vortrefflich:

	d gefunden	d berechnet
Na J	0·965	1·000
Li Cl	0·799	0·820
$KC_2H_3O_2$	0·870	0·855
$NaC_2H_3O_2$	0·756	0·708
K J	1·282	1·330
$AgNO_3$	1·077	1·120

Man war früher geneigt, die Diffusionserscheinungen einer anziehenden Wirkung der Molekeln des Lösungsmittels auf die Molekeln der gelösten Substanz zuzuschreiben. Nach dieser Anschauung sollte man erwarten, dass, wenn man Salzsäure statt in reinem Wasser in einer Kochsalzlösung von bekannter Concentration auflöst und in eine gleich concentrierte Kochsalzlösung diffundieren lässt, die Diffusionsgeschwindigkeit eine geringere wäre als bei der Diffusion in reines Wasser. Das Experiment hat aber in der unzweideutigsten Weise gelehrt, dass im Gegentheile die

Diffusion durch den Zusatz von Kochsalz oder einem anderen Salze beschleunigt wird, und zwar fand Arrhenius, dass die beschleunigende Wirkung des zugesetzten Salzes eine um so größere ist, je besser es leitet. Die Nernst'sche Theorie erklärt diese auf den ersten Blick befremdliche Thatsache vollkommen.

Bleiben wir bei unserem Beispiele der in einer Kochsalzlösung aufgelösten und in eine gleich concentrierte Kochsalzlösung diffundierenden Salzsäure stehen. Die Concentration der Salzsäure sei a m, die des Kochsalzes a n, dann ist die Concentration der Ionen bei der Annahme vollständiger Dissociation der beiden Elektrolyte:

$$H = a m, \; Na = a n, \; Cl = a (m + n)$$

und nach der Nerust'schen Theorie ist die Menge der während der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes wandernden Ionen gegeben durch die Ausdrücke:

$$M_H = a m \lambda_H \left(\frac{1}{a m} \frac{d p}{d x} - \frac{d P}{d x} \right)$$

$$M_{Na} = a n \lambda_{Na} \left(- \frac{d P}{d x} \right)$$

$$M_{Cl} = a (m + n) \lambda_{Cl} \left\{ \frac{1}{a (m + n)} \frac{d p}{d x} + \frac{d P}{d x} \right\}$$

wenn wir mit λ_H, λ_{Na}, λ_{Cl} die Beweglichkeiten der betreffenden Ionen bezeichnen.

Für den stationären Zustand muss die Menge der diffundierenden Kationen ebenso groß sein als die Menge der diffundierenden Anionen, so dass sich ergiebt:

$$a m \frac{d P}{d x} = \frac{d p}{d x} \frac{m \lambda_H - m \lambda_{Cl}}{m \lambda_H + n \lambda_{Na} + (m + n) \lambda_{Cl}}$$

Wären die Ionen der gelösten Elektrolyte nicht elektrostatisch geladen, würden dieselben also ohne die Dazwischenkunft irgend welcher elektrischen Kräfte nur infolge der Verschiedenheit des osmotischen Druckes diffundieren, so müsste:

$$M'_H = \lambda_H \frac{d p}{d x}$$

die Menge der während der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes diffundierenden Wasserstoffionen geben. Das Verhältnis der beiden Diffusionscoefficienten wäre dann:

$$\frac{D}{D'} = \frac{\frac{d p}{d x} - a m \frac{d P}{d x}}{\frac{d p}{d x}} = \frac{(m + n) \lambda_{Cl} + n \lambda_{Na} + m \lambda_{Cl}}{(m + n) \lambda_{Cl} + n \lambda_{Na} + m \lambda_H}$$

Wäre $\lambda_{Cl} = \lambda_H$, so wäre auch $D = D'$. Nun ist aber $\lambda_{Cl} < \lambda_H$, mithin muss $D < D'$ sein. Für $n = o$ und $m = 1$, also für die Diffusion von normaler Salzsäure in reines Wasser ergiebt sich bei 12°:

$$\frac{D}{D'} = \frac{2\,\lambda_{Cl}}{\lambda_{Cl} + \lambda_H} = \frac{2 \times 54}{54 + 264} = 0{\cdot}339$$

oder da nach Nernst D' sich zu 6·17 berechnet:

$$D = 2{\cdot}09$$

Für denselben Wert von m, aber verschiedene Werte von n finden wir, da $\lambda_{Na} = 32$ ist, folgende Werte für den Diffusionscoefficenten D:

n . . .	0	0·2	0·5	1	2	5	10	∞
D . . .	2·09	2·30	2·58	2·96	3·52	4·44	5·07	6·17

Derselbe steigt also stetig mit zunehmendem „n" und erreicht den Wert D' für n = ∞.

Die Versuche von Arrhenius haben diese Formel nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ bestätigt. Er fand für die auf 12° C. bezüglichen Diffusionscoefficienten:

Diffundierende Substanz	Diffusionsflüssigkeit	D gefunden	D berechnet
1·04 norm. H Cl	0·67 norm. Na Cl	3·51	3·58
	0·1 „ „ „	2·50	2·43
	0·75 „ K Cl	4·22	4·08
	0·25 „ „ „	3·08	3·10
	Wasser	2·09	

Es hat sich also die Nernst'sche Theorie auf das beste bewährt, woraus wir außer der Bestätigung der Theorie von der elektrolytischen Dissociation den Nachweis entnehmen, dass die oben besprochene Beziehung zwischen dem Leitvermögen und der Diffusionsgeschwindigkeit, von der diese ganzen Betrachtungen ausgiengen, keine zufällige, sondern eine in der Natur der Dinge begründete ist.

Die Schlag auf Schlag errungenen Erfolge, welche die Theorie der elektrolytischen Dissociation aufzuweisen hat, ließen denn auch den sehr lebhaften Widerspruch, dem dieselbe anfangs begegnete, allmählich verstummen.

Die physikalische Chemie hat kaum jemals eine Theorie besessen, die über die heterogensten Gebiete soviel Licht verbreitet hätte. Ihre Grundanschauungen mögen dem Chemiker zunächst ungewöhnt sein, da gerade die Verbindungen, deren Theilmolekeln er bisher als durch die stärksten Kräfte an einander gekettet betrachtete, als im weitesten Umfange der elektrolytischen Dissociation verfallen hingestellt werden. Allein dabei läuft doch auch oft ein Missverständnis mit unter, auf das wir schon oben flüchtig hingewiesen haben, und das in erster Linie durch den auch meiner Ansicht nach nicht gerade glücklich gewählten Namen der elektrolytischen Dissociation verursacht wird. Das Wort Dissociation ruft dem Chemiker durch Ideenassociation alsbald die Versuche von Deville, Naumann, Horstmann, Lemoine u. A. ins Gedächtnis, die sich mit der Zerlegung bestimmter Verbindungen durch die Wärme in räumlich z. B. durch Diffusion von einander trennbare, elektrisch neutrale Bestandtheile be-

schäftigen. Mit dieser Dissociation hat die elektrolytische Dissociation nichts gemein, als dass die Producte derselben, die Ionen, in dynamischer Hinsicht getrennte Centren repräsentieren, räumlich können dieselben jedoch wegen der starken elektrostatischen Ladungen, die wir ihnen zuschreiben müssen, nicht getrennt werden. Hält man sich diesen fundamentalen Unterschied klar vor Augen, so verschwinden die Schwierigkeiten, die von chemischer Seite erhoben worden sind, vollkommen.

Wir nehmen an, eine Säure oder eine Base sei eine starke Säure oder eine starke Base, wenn sie chemische Umsätze leicht und schnell herbeiführt. Es ist nun, wie Ostwald mit Recht hervorgehoben hat, wirklich nicht einzusehen, wo der Widerspruch in der Annahme liegt, dass die Ionen, durch deren Umtausch ja schließlich alle chemischen Reactionen herbeigeführt werden, leichter beweglich sein sollen in einer starken Säure oder Base als in einer schwachen. Und weiter sagt ja auch im Grunde die Annahme von der mehr oder weniger weitgehenden elektrolytischen Dissociation nichts aus.

Man wird einwenden, dass in dieser Beschränkung die uns beschäftigende Theorie nichts Neues ist, insofern Favre und Valson die abnorm hohen Gefrierpunktserniedrigungen der in Wasser gelösten Elektrolyte durch die Annahme zu erklären suchten, dass den Theilmolekeln eine erhöhte Beweglichkeit zukäme, so dass sie, wenn auch räumlich nicht trennbar, physikalisch als getrennte Molekeln wirken.

Allein es kommt nicht darauf an, eine Hypothese zur Erklärung einer bestimmten Thatsache aufzustellen, sondern die Hypothese zu einer Theorie auszuarbeiten, die die verschiedensten Erscheinungen in folgerichtiger Weise beschreibt und miteinander verknüpft, sowie die Experimentalforschung auf neue Bahnen lenkt. Und dieses Verdienst kommt Arrhenius, Nernst, van t'Hoff, Ostwald und Planck unstreitig zu.

Stromleitung in einem Elektrolyten. Versuchen wir nunmehr die bisher gewonnenen Resultate zusammenzufassen.

Die Thermodynamik hat, wie wir sahen, mit zwingender Nothwendigkeit zu dem Schlusse geführt, dass ein in verdünnter Auflösung befindlicher Elektrolyt nicht intact sein kann, sondern eine mehr oder weniger weitgehende Spaltung in seine Ionen erleidet. Für einen binären Elektrolyten wird die Concentration der Ionen und der unzersetzten Verbindung durch das Gesetz geregelt:

$$\frac{C_1^2}{C} = k$$

wo k eine von der Concentration der Lösung unabhängige, nur von der Temperatur und dem Drucke abhängige Größe ist. Bei steigender Concentration, also zunehmendem osmotischen Drucke nimmt die Concentration der unzersetzten Molekeln im allgemeinen zu, und die der Ionen fällt dem entsprechend: daher die Abnahme der molecularen Leitfähigkeit der

Elektrolyte bei steigender Concentration. Der Einfluss der Temperatur auf den Dissociationszustand der Elektrolyte scheint ein untergeordneter zu sein.

Welche Vorstellungen kann man sich nun über die Art des Transportes der Elektricität durch einen Elektrolyten machen? Dass eine Verbindung nur dann von dem Strome zerlegt werden kann, wenn sie denselben leitet, ist an sich klar; allein es ist lange darüber gestritten worden, ob ein Elektrolyt nur unter gleichzeitigem Transporte der Ionen leiten könne, oder ob man ihm nicht neben der elektrolytischen eine wenn auch geringe metallische Leitfähigkeit zuschreiben könne und müsse. Faraday war zu Beginn seiner großen Untersuchungen eher geneigt, diese Frage bejahend zu beantworten und Despretz sowie Foucault waren lange bemüht, das metallische Leitvermögen der Elektrolyte experimentell nachzuweisen. Dieser Nachweis ist nun jedenfalls nicht gelungen. Despretz, um nur ein Beispiel anzuführen, construierte eine kleine Zersetzungszelle, die sich auf dem Objecttischchen eines Mikroskopes befand, und deren Elektroden durch feine Platindrähte gebildet waren. Die Zersetzungszelle wurde mit destilliertem Wasser gefüllt und ein äußerst schwacher Strom durch dieselbe geleitet. Verband er die beiden Elektroden mit einem empfindlichen Galvanometer, so beobachtete er eine Ablenkung des Magneten; der Strom gieng also jedenfalls durch das Wasser hindurch und doch war keine Gasentwicklung an den Elektroden zu beobachten. Gegen den Schluss von Despretz, dass durch diesen Versuch das metallische Leitvermögen des Wassers erwiesen sei, erhob schon de la Rive das Bedenken, dass das Ausbleiben der Gasentwicklung keineswegs auf das Nichtvorhandensein einer Wasserzersetzung zu schließen gestatte. Dass dieselbe angesichts der kleinen Intensität des angewendeten Stromes eine geringfügige sein musste, liegt auf der Hand; die kleinen Gasmengen konnten sich in dem Wasser auflösen, sie konnten auch durch das Platin occludiert sein. Jedenfalls musste erst das Nichtvorhandensein einer Polarisation erwiesen werden, ehe man den Schluss von Despretz für bündig halten konnte. Van Breda und Logemann wiederholten den Versuch von Despretz, und zwar mit dem gleichen Erfolge: auch sie erhielten einen deutlichen Ausschlag des Galvanometers, ohne dass sie bei der mikroskopischen Betrachtung der Elektrodendrähte auch nur die geringste Andeutung einer Gasentwicklung wahrnehmen konnten. Als sie aber die Stromquelle ausschalteten, so dass die Zersetzungszelle allein mit dem Galvanometer in Verbindung blieb, zeigte dieses einen nahezu gleichen, aber entgegengesetzten Ausschlag wie vorher. Dadurch war die Polarisation, also auch die Überführung der Ionen zu den Elektroden erwiesen.

Es kann somit als festgestellt betrachtet werden, dass in jedem Elektrolyt die Leitung der Elektricität nur unter gleichzeitigem Transporte der Ionen zu den Elektroden stattfinden kann, dass wir mithin jedes Ion als den Träger einer bestimmten Elektricitätsmenge betrachten müssen.

Der Strom schafft die freien Ionen an die Grenzflächen des Elektrolyten, wobei keinerlei chemische Arbeit zu leisten ist. Es könnte nun auf den ersten Blick den Anschein haben, als ob die Stromleitung und die Elektrolyse sistiert werden müssten, sowie die ursprünglich vorhandenen freien Ionen aus der Lösung an deren Grenzfläche transportiert sind. Dem ist aber keineswegs so. Durch die vollständige Entfernung der freien Ionen würde deren Concentration auf Null herabsinken, mithin müsste:

$$\frac{C_1^2}{C} = k = 0$$

sein. Das ist aber nach dem Entropiegesetze, demzufolge k stets endlich sein muss, solange die Temperatur und der Druck endliche Werte haben, unmöglich. Es wird sich vielmehr in dem Maße, als ursprünglich freie Ionen fortgeführt werden, eine neue Quantität Salz in freie Ionen zerlegen, diese werden ihrerseits an die Elektroden geführt, wodurch wieder eine neue Quantität des Elektrolyten zum Zerfalle in die Ionen genöthigt wird, und in dieser Weise wird sich der Process fortentwickeln, bis der Elektrolyt vollständig oder wenigstens nahezu vollständig zersetzt ist.

Die eigentlich chemische Arbeit bei der Elektrolyse wird erst geleistet, wenn die Ionen an den Elektroden, denen stets frische Elektricität von der Batterie zuströmt, ihre elektrostatischen Ladungen abgeben und sich im elektrisch neutralen Zustande abscheiden. Die dabei zu leistende Arbeit wird bei den chemisch verschiedenen Ionen verschieden sein.

Die ältere elektrochemische Theorie von Berzelius lehrte, die Äquivalente der chemischen Elemente besäßen verschieden starke elektrostatische Ladungen, daher käme die verschieden starke Anziehung, die sie auf einander ausüben, sowie die Verschiedenheit der Arbeitsleistung, die zu ihrer Trennung nöthig ist. Faradays Entdeckung, die mit zwingender Nothwendigkeit zu dem Schlusse führte, dass jede Valenzstelle Trägerin derselben Elektricitätsmenge sei, unabhängig von der chemischen Natur des Ion, dem sie angehört, machte diese ganze Annahme unhaltbar; und Berzelius, der sehr gut herausfühlte, dass diese Entdeckung seiner ganzen Theorie den Boden entzog, ward nicht müde, das Faraday'sche Gesetz anzuzweifeln und seine allgemeine Giltigkeit zu bestreiten. Er nannte in einem Briefe an Liebig den soeben angeführten Schluss von Faraday einen ungereimten Gedanken, wobei er allerdings vergaß, dass er selber vor dem Ausbaue seiner Theorie in einer seiner bahnbrechenden stöchiometrischen Untersuchungen denselben Schluss gezogen und das Faraday'sche Gesetz antecipiert hatte.

Nachdem auch Berzelius angesichts der sich täglich häufenden Bestätigungen des Faraday'schen Gesetzes seinen Widerspruch hatte aufgeben müssen, suchte man die Schwierigkeit dadurch zu umgehen, dass man annahm, der Strom zerlege nur das Wasser, und die Metallabscheidung an der Kathode sei eine secundäre, durch die reducierende Wirkung des

elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoffes auf die Salzlösung bedingte Erscheinung. Es kann nicht in Abrede gestellt werden, dass diese Vorstellungsweise die Erscheinungen ganz gut erklärt, denn da gleich große Elektricitätsmengen gleiche Wasserstoffmengen abscheiden, so müssen auch chemisch äquivalente Metallmengen durch Reduction aus ihren Lösungen niedergeschlagen werden. Osann war lange bemüht, durch Versuche über die Reductionskraft des elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoffes diese Vorstellungsweise zu stützen. So fand er, dass eine mit elektrolytischem Wasserstoff beladene Kohle aus Silberlösungen leicht metallisches Silber reduciere und eine mit Ferichlorid versetzte Lösung von rothem Blutlaugensalz bläue, Erscheinungen, welche der gewöhnliche Wasserstoff hervorzurufen nicht imstande ist. Allein diese Beobachtungen beruhten, wie Magnus nachwies, auf einem Versuchsfehler: Osann hatte den Schwefel- und den Eisengehalt seiner Kohle übersehen. Als Magnus die Versuche mit vollkommen reiner Zuckerkohle wiederholte, fand er die Angaben Osanns nicht bestätigt. Und ganz abgesehen davon sprachen doch noch andere sehr gewichtige Gründe gegen die allgemeine Giltigkeit dieser Hypothese, da es bei dem geringen Leitvermögen des Wassers höchst unwahrscheinlich ist, dass dasselbe in beträchtlicher Ausdehnung an der elektrolytischen Zersetzung theilnimmt. Wir kommen auf diese Frage alsbald zurück.

Die ganze durch die Faraday'sche Entdeckung geschaffene Schwierigkeit ist aber eine nur scheinbare und lässt sich durch die zuerst von v. Helmholtz ausgesprochene Vermuthung beheben, dass die für alle Valenzstellen gleich großen Ladungen von denselben mit einer verschiedenen Kraft festgehalten werden. Es wird ein gewisser mittlerer Wert der Haftintensität, um einen glücklichen, von Leblanc vorgeschlagenen Ausdruck zu benützen, als der wahrscheinlichste und der Mehrzahl der Ionen einer gelösten Verbindung eigenthümliche betrachtet werden müssen; allein dieselbe Lösung wird Ionen enthalten, deren Ladungen sowohl mit größerer als mit geringerer Intensität haften.

Theilnahme des Wassers an den elektrolytischen Vorgängen. Um über diesen Punkt zu einem Urtheile zu gelangen, müssen wir vor allen Dingen den Dissociationsgrad des Wassers kennen. Derselbe lässt sich auf verschiedene Weise ermitteln.

Das reinste bisher dargestellte Wasser hat das specifische Leitvermögen:

$$0{\cdot}00028 \text{ bei } 25^\circ$$

Da nun dem Wasserstoffe, beziehlich dem Hydroxyl in vollkommen dissociierten Lösungen bei dieser Temperatur die Beweglichkeit 325 beziehlich 170 zukommt, so müssten die Ionen:

$$\frac{0{\cdot}00028}{495} = 0{\cdot}6 \times 10^{-6}$$

normal sein, d. h. ein Gramm Wasserstoffionen wäre ungefähr in 200 Millionen Litern Wasser enthalten.

Auf Veranlassung von van t'Hoff hat Wijs dieselbe Frage durch das Studium der katalytischen Zersetzung des Methylacetates durch reines Wasser zu beantworten gesucht. Er erhielt für die Concentration der Hydroxylionen: $0{\cdot}1 \times 10^{-7}$ des Gehaltes der normalen Natronlauge an Hydroxylionen.

Arrhenius, um noch einen Wert anzuführen, gieng bei seiner diesbezüglichen Rechnung von der Hydrolyse eines Salzes in Basis und Säure aus. Nach Shields enthält eine 0·1 normale Lösung von Natriumacetat 0·008% freie Natronlauge und freie Essigsäure. Das Gleichgewicht:

$$Na\,C_2\,H_3\,O_2 + H_2O \rightleftharpoons Na\,HO + C_2\,H_4\,O_2$$

regelt sich gemäß unserem schon wiederholt angewendeten Gesetze nach der Formel:

$$(M_1\,d_1)\,(M_2\,d_2) = (M_3\,d_3)\,(M_4\,d_4)$$

wenn M die Raumconcentration, d den Dissociationsgrad der betreffenden Verbindungen angiebt.

Setzen wir:

$$d_1 = 0{\cdot}84, \quad d_3 = 0{\cdot}92, \quad d_4 = 2{\cdot}15 \times 10^{-4}$$

und berücksichtigen wir, dass nach den Angaben von Shields:

$$M = 0{\cdot}1, \quad M_2 = 55{\cdot}5, \quad M_3 = 0{\cdot}8 \times 10^{-5}, \quad M_4 = 0{\cdot}8 \times 10^{-5}$$

ist, so ergiebt sich:

$$d_2 = 2{\cdot}72 \times 10^{-15}$$

Um den Dissociationsgrad des reinen Wassers zu berechnen, haben wir zu setzen:

$$(0{\cdot}1 \times 0{\cdot}84)\,(55{\cdot}5 \times 2{\cdot}72 \times 10^{-15}) = x^2\,(55{\cdot}5)^2$$

woraus sich:

$$55{\cdot}5\,x = 1{\cdot}125 \times 10^{-7}$$

ergiebt, ein Wert, der mit den früher berechneten der Größenordnung nach übereinstimmt.

Dass das Wasser einer elektrolytischen Dissociation unterliegt, kann demnach nicht bezweifelt werden. Die Kleinheit der für den Dissociationsgrad berechneten Werte legt aber den Schluss nahe, dass in Lösungen von nicht zu geringer Concentration die Theilnahme des Wassers an der Stromleitung eine ganz untergeordnete sein wird, und zwar umsomehr erscheint dieser Schluss berechtigt, als nach der Theorie der isohydrischen Lösungen die Dissociation des Wassers bedeutend zurückgehen muss, sowie man in demselben einen Elektrolyten auflöst.

In Lösungen von minimaler Concentration hat es allerdings den Anschein, als ob das Wasser nicht vollkommen passiv ist.

Faraday theilte ein Glasgefäß durch ein nicht ganz bis zum Boden reichendes Glimmerblättchen in zwei Compartimente. Das Gefäß wurde mit einer Lösung von Magnesiumsulfat gefüllt und über dieselbe auf der

einen Seite des Glimmerblättchens Wasser geschichtet. Die Salzlösung enthielt die Anode, das Wasser die Kathode. Leitete man durch den so beschickten Apparat den Strom, so schied sich an der Anode Sauerstoff und Schwefelsäure ab, während sich an der Grenzfläche des Wassers und der Salzlösung feine Wölkchen von Magnesiumhydroxid bildeten. Diese Erscheinung ist von verschiedenen Experimentatoren bestätigt worden und besonders Zahn hat gezeigt, dass sich bei der Übereinanderschichtung zweier sehr verschieden concentrierter Lösungen desselben Salzes für die Salze des Magnesium, Calcium, Kupfer, Barium, Strontium, Aluminium, Eisen, Mangan und Zink das feste Hydroxyd an der Grenzfläche abscheidet, während für die Salze, deren Kationen lösliche Hydroxyde bilden, mittelst Methylorange die Entstehung einer basischen Verbindung an der Grenzfläche nachgewiesen werden konnte.

G. Wiedemann glaubte diese Erscheinung durch die verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in den verschieden concentrierten Lösungen erklären zu können. Dagegen wäre zu bemerken, dass dann bei Chlorkalium die Erscheinung ausbleiben müsste, da die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen dieses Salzes von der Concentration unabhängig ist. Bei der Anstellung des Faraday'schen Versuches mit den Lösungen von Kaliumnitrat, Natriumnitrat und Silbernitrat müsste an der Grenzfläche der verschieden concentrierten Lösungen Säure entstehen, da die Anionen dieser Salze in verdünnten Lösungen schneller wandern als in concentrierten. Allein auch hier entstehen die Basen.

Die Erscheinung lässt sich meines Erachtens ungezwungen nur dadurch erklären, dass in der sehr verdünnten Lösung das Wasser an der Leitung theilnimmt. Dadurch werden an die Grenzfläche der beiden Lösungen außer den Anionen des Salzes auch Hydroxylionen herangeführt, die sich mit einem Theile der aus der concentrierteren Lösung zugewanderten Metallionen zu dem Hydroxyd vereinigen.

Gemischte Lösungen. Diese Betrachtungen führen uns zu der weiteren Frage, welches die Vorgänge bei der Elektrolyse gemischter Lösungen sind.

Magnus unterzog ein Gemenge von Kupfersulfat und Silbersulfat der Elektrolyse und fand, dass sich an der Kathode zunächst nur Silber abschied, dem sich erst bei längerer Dauer des Versuches Kupfer beimengte. Dieselbe Beobachtung machte er bei der Elektrolyse der gemischten Lösungen von Kupfernitrat und Silbernitrat, sowie Kupferchlorid und Silberchlorid, die beiden letzteren in ammoniakalischen Lösungen. Er meinte, es würde zunächst das weniger beständige Salz durch den Strom zerlegt, und erst wenn die Menge desselben sehr klein geworden sei, könne auch das schwerer zersetzliche Salz angegriffen werden.

Es ist schwer, zu einer zweifellosen Deutung dieser Erscheinungen zu gelangen, da man eben so gut annehmen kann, dass beide Salze

zunächst zersetzt werden. Nun ist es aber eine allbekannte Erfahrung, dass sich metallisches Kupfer in einer Silberlösung unter Abscheidung einer äquivalenten Menge von Silber auflöst. Demnach wäre also das alleinige Auftreten von Silber an der Kathode als das Resultat einer secundären Reaction aufzufassen, die auch vom thermochemischen Standpunkte aus vollkommen verständlich wäre, da nach J. Thomsens Messungen:

$$(Ag_2, O, N_2 O_5 aq) = 16{\cdot}78 \text{ Cal.}$$
$$(Cu, O, N_2 O_5 aq) = 52{\cdot}41 \text{ „}$$

ist, so dass der Ausfällung des Silbers durch das Kupfer die Wärmetönung:

$$(Ag_2 N_2 O_6 aq, Cu) = 35{\cdot}63 \text{ Cal.}$$

entsprechen würde.

Ebenso wäre ein von Poggendorff und Magnus ausgeführter Versuch zu interpretieren. Elektrolysiert man eine gemischte Lösung von Kupfersulfat und Zinksulfat, so scheidet sich an der Kathode nur Kupfer aus, da sich das abgeschiedene Zink alsbald unter Ausfällung einer äquivalenten Menge von Kupfer auflösen wird.

Man muss bei diesen Erscheinungen streng zwischen den Vorgängen innerhalb der Lösungen und denen an den Elektroden unterscheiden.

Dass in einer gemischten Lösung die beiden Elektrolyte an der Stromleitung theilnehmen, ist von vornherein wahrscheinlich und durch Versuche von Hittorf erwiesen.

Es wurden zwei Mischungen von Kaliumchlorid und Kaliumjodid hergestellt, und zwar enthielt die eine Lösung die beiden Salze zu gleichen Mengen, während in der anderen auf ein Äquivalent des Jodides 3·157 Äquivalente des Chlorides enthalten waren.

Diese beiden Mischungen wurden durch Ströme von verschiedener Intensität elektrolysiert, deren Dichten sich wie 1 : 3 beziehlich wie 1 : 4 verhielten. In beiden Fällen wurde an der Anode nur Jod ausgeschieden; die Analyse der an der Anode befindlichen Lösung ergab aber, dass bei dem ersten Versuche das Verhältnis der Gesammtmenge von Chlor und Jod vor und nach der Elektrolyse dasselbe war. Es waren also gleiche Strommengen durch die beiden Salze gegangen. Die Wanderungszahlen betrugen:

	Jod	Chlor
schwächerer Strom	0·562	0·542
stärkerer Strom	0·545	0·537

Die Versuche mit der zweiten Lösung führten zu demselben Resultate: auch hier hatte sich der Strom im Verhältnisse der von jedem der beiden vorhandenen Äquivalente zwischen den Salzen getheilt. Die Wanderungszahlen betrugen:

	Jod	Chlor
schwächerer Strom	0·556	0·501
stärkerer Strom	0·509	0·506

Wesentlich anders liegen natürlich die Verhältnisse, wenn es sich nicht um ein Gemenge zweier Salze, sondern um ein complexes Salz handelt wie Blutlaugensalz, Kaliumchromoxalat, Silberchromoxalat u. dgl. m.

Für diese Salze haben schon die früher erwähnten Versuche von Hittorf erwiesen, dass der ganze Complex $Fe\,Cy_6$, $Cr\,(C_2\,O_4)_3$ etc. zur Anode wandert.

Es mögen hier noch einige diesbezügliche Versuche von Kistiakowsky Erwähnung finden. Derselbe fand für die complexen Salze, dass das moleculare Leitvermögen mit steigender Verdünnung der Lösungen zunahm, sowie dass die auf unendlich verdünnte Lösungen bezüglichen Leitvermögen von derselben Größenordnung sind, wie die von F. Kohlrausch für die einfachen Salze ermittelten, sofern nicht wie bei dem Kaliumsilbercyanid eine nachweisliche Zersetzung des Salzes durch die in dem Wasser enthaltene Kohlensäure eintritt. Es ergab sich für das Maximum der Leitfähigkeit bei 18°:

Kaliumnickelcyanür	126
Rothes Blutlaugensalz	137·5
Kaliumchromoxalat	122
Silberchromoxalat	117
Ammoniumeisenoxalat	120

d. h. Werte, die den für Jodkalium, Chlorkalium, Chlorbarium gefundenen Leitvermögen sehr naheliegen.

Für das Silberchromoxalat ließ sich ferner der experimentelle Nachweis dafür erbringen, dass die Wanderungsgeschwindigkeit des Silbers sehr angenähert der desselben Kation in dem Silbernitrat gleich ist:

	n Ag (bei 15°)
Silbernitrat	0·469
Silberchromoxalat	0·431

Für Doppelsalze dagegen, die nur im festen Zustande bestehen, sich aber alsbald in ihre Componenten spalten, sowie man sie auflöst, wie der Alaun, das Ammoniumkupfersulfat u. dgl. m. wurde bei extremer Verdünnung ein doppelt so großes moleculares Leitvermögen gefunden, z. B.:

Ammoniumkupfersulfat . . 223 bei 18°.

Dieses Resultat war zu erwarten, da dann eben die beiden Salze an der Stromleitung betheiligt sind.

An den Elektroden, wo unter entsprechender Arbeitsleistung die elektrische Neutralisation der Ionen vor sich geht, werden die Ionen zuerst zur Abscheidung gelangen, deren Neutralisation den geringsten Arbeitsaufwand erheischt. Das werden zunächst die Ionen des Salzes sein, die das geringste Bestreben haben, wieder in die Lösung zurückzutreten, denen also die kleinste Lösungstension zukommt, um den von Nernst eingeführten Namen zu benützen. Da aber, wie wir später sehen werden, die an der Kathode zu leistende Stromarbeit außer von der Lösungstension

auch von der Concentration der Kationen abhängt, und zwar mit sinkender Concentration steigt, so werden sich schließlich die Kationen von größerer Lösungstension, aber größerer Concentration denen mit geringerer Lösungstension, aber auch geringerer Concentration beimengen und zu den oben angedeuteten, von dem Strome ganz unabhängigen secundären Vorgängen Anlass geben.

Mechanik der Stromleitung. Die Gesammtheit der bisher gewonnenen Resultate lässt sich nun nach Planck in folgender Weise für die mechanische Darstellung der Stromleitung in einem Elektrolyten verwerten.

Nehmen wir an, es wären die Lösungen verschiedener Elektrolyte von gleicher Temperatur, aber verschiedener Concentration gegeben, und zwar mögen der Einfachheit wegen die Lösungen als so verdünnt vorausgesetzt werden, dass man die gelösten Elektrolyte als vollkommen in ihre Ionen gespalten betrachten kann. Es sei der osmotische Druck der positiven Ionen:

$$p, \quad p', \quad p'' \quad \text{——} \quad \text{etc.}$$

der der negativen hingegen:

$$q, \quad q', \quad q'' \quad \text{——} \quad \text{etc.}$$

Ungleichmäßigkeiten des osmotischen Druckes treiben, wie wir schon früher gesehen haben, die Ionen von den Stellen höheren Druckes zu denen niederen Druckes. Es sind in dem Volumelement $d\tau$:

$$\frac{p}{R}\, d\tau$$

positive Ionen vorhanden, wenn R den osmotischen Druck der in der Volumeinheit vorhandenen Gewichtseinheit des betreffenden Ion bezeichnet. Die osmotische Kraft in einer beliebigen Richtung ν wird sein:

$$-\frac{\partial p}{\partial \nu}\, d\tau$$

da sich die Ionen in der Richtung des abnehmenden osmotischen Druckes bewegen. Jedes Ion nimmt ferner eine bestimmte elektrische Ladung mit sich, bezeichnen wir dieselbe mit ε, mit φ das Potential der gesammten, in dem Systeme vorhandenen freien Elektricität, so wird:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \nu}\, \varepsilon\, \frac{p}{R}\, d\tau$$

die auf die positiven Ionen wirkende elektrische Kraft darstellen, so dass wir für die gesammte, auf ein positives Ion wirkende Kraft erhalten:

$$-\frac{R}{p}\frac{\partial p}{\partial \nu} - \varepsilon\,\frac{\partial \varphi}{\partial \nu}$$

Bezeichnen wir wie gewöhnlich die Beweglichkeit der positiven Ionen mit:

$$u, \quad u', \quad u'' \quad \text{——}$$

die der negativen dagegen mit:

$$v, \quad v', \quad v'' \quad \text{——}$$

so wird die Anzahl der positiven Ionen der ersten Art, die während der Zeit d t durch den Querschnitt d σ wandert, gegeben durch den Ausdruck:

$$- u \left(\frac{\partial p}{\partial \nu} + \varepsilon \frac{p}{R} \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} \right) d\sigma\, dt$$

und die entsprechende Anzahl der negativen Ionen wird betragen:

$$- v \left(\frac{\partial q}{\partial \nu} - \varepsilon \frac{q}{R} \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} \right) d\sigma\, dt$$

Durch Addition sämmtlicher derartig für die einzelnen Ionen gebildeter Ausdrücke erhalten wir die Gesammtzahl der durch den Querschnitt wandernden Ionen. Setzen wir zur Abkürzung:

$$U = up + u'p' + u''p'' + \text{——}$$
$$V = vq + v'q' + v''q'' + \text{——}$$

so ergiebt sich für diese Gesammtzahl:

$$N_\nu\, d\sigma\, dt = - \left\{ \frac{\partial (U + V)}{\partial \nu} + \frac{\varepsilon}{R} (U - V) \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} \right\} d\sigma\, dt$$

N_ν bezeichnet die Anzahl der während der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes in der Richtung der positiven ν wandernden Ionen.

Gemäß dem Faraday'schen Gesetze nimmt nun jedes positive Ion die Ladung $+ \varepsilon$, jedes negative die Ladung $- \varepsilon$ mit sich, die Gesammtmenge der durch die Ionen mitgeführten Elektricität beträgt demnach:

$$- \varepsilon \left\{ \frac{\partial (U - V)}{\partial \nu} + \frac{\varepsilon}{R} (U + V) \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} \right\} d\sigma\, dt$$

so dass wir für die Componente der Stromintensität in der Richtung der positiven ν erhalten:

$$J_\nu = - \varepsilon \left\{ \frac{\partial (U - V)}{\partial \nu} + \frac{\varepsilon}{R} (U + V) \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} \right\}$$

ein Ausdruck, dem wir die Form geben können:

$$\frac{J_\nu}{- \frac{\varepsilon^2}{R} (U + V)} = - \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} - \frac{R}{\varepsilon} \frac{\frac{\partial (U - V)}{\partial \nu}}{U + V}$$

Vergleichen wir diese Formel mit der für das Ohm'sche Gesetz:

$$J w = \frac{J}{\lambda} = \Delta$$

so ergiebt sich zunächst, dass das specifische Leitvermögen der Lösung:

$$\lambda = \frac{\varepsilon^2}{R} (U + V)$$

zu setzen ist, d. h. unsere Rechnungen führen zu dem Gesetze von Kohlrausch über das getrennte Leitvermögen der Ionen. Wir müssen aber weiterhin aus unserer Formel den Schluss ziehen, dass in einer ungleichmäßig concentrierten Lösung außer dem Potentialgefälle der freien Elektricität noch eine weitere elektromotorische Kraft wirksam ist, auf die wir in der Folge ausführlich zurückkommen werden.

Die Anzahl der während der Zeit dt in das Raumelement:

$$d\tau = dx\,dy\,dz$$

eintretenden positiven Ionen beträgt nach den allgemeinen hydrodynamischen Gleichungen:

$$A = u\left\{\Delta p + \frac{\varepsilon}{R}\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(p\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(p\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(p\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)\right]\right\} d\tau$$

Da die Anzahl der in demselben Raumelemente vorhandenen Ionen:

$$\frac{p}{R}\,d\tau$$

ist, so muss:

$$A = \frac{d\tau}{R}\,\frac{dp}{dt}$$

sein, so dass wir erhalten:

$$\frac{dp}{dt} = u\,R\Delta p + u\varepsilon\left\{\frac{\partial}{\partial x}\left(p\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(p\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(p\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)\right\}$$

und ebenso für die negativen Ionen:

$$\frac{dq}{dt} = v\,R\Delta q - v\varepsilon\left\{\frac{\partial}{\partial x}\left(q\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(q\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(q\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)\right\}$$

Wäre φ als Function der Coordinaten und der Zeit bekannt, so wäre es möglich, mit Hilfe dieser Gleichungen die Änderungen des osmotischen Druckes zu berechnen.

Bezeichnen wir die räumliche Dichte der Elektricität mit ρ, so ist:

$$\rho = \frac{\varepsilon}{R}\,(p + p' + p'' + \text{——} - q - q' - q'' - \text{——})$$

Ferner ist:

$$k\Delta\varphi = -\,4\,\pi\,c^2\,\rho$$

wo k die Dielektricitätsconstante, c die von Clausius so benannte kritische Geschwindigkeit bezeichnet; letzteres, nebenbei bemerkt, ist ein sehr großer Factor.

Bilden wir nun für sämmtliche positive Ionen die Summe der Ausdrücke $\frac{dp}{dt}$ und ziehen wir davon die Summe der für sämmtliche negative Ionen gebildeten Ausdrücke $\frac{dq}{dt}$ ab, so erhalten wir:

$$-\,\frac{k}{4\,\pi\,c^2}\,\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial t} = \varepsilon\Delta\,(U - V) + \frac{\varepsilon^2}{R}\left[\frac{\partial}{\partial x}\left\{(U+V)\,\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right\} + \frac{\partial}{\partial y}\left\{(U+V)\,\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right\} + \frac{\partial}{\partial z}\left\{(U+V)\,\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right\}\right]$$

Daraus wäre das $\frac{\partial}{\partial t}\,\Delta\varphi$ zu berechnen, wenn die Beweglichkeiten, sowie die osmotischen Partialdrucke sämmtlicher Ionen und das φ für einen beliebigen Anfangszustand bekannt wären. Der Ladungsvorgang verläuft jedenfalls sehr schnell, so dass sich während desselben die Con-

centration nicht wesentlich ändern wird. Nach Verlauf der Ladungsperiode ist:

$$\frac{\partial \Delta \varphi}{\partial t} = 0$$

so dass wir erhalten:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left\{(U+V)\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right\} + \frac{\partial}{\partial y}\left\{(U+V)\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right\} + \frac{\partial}{\partial z}\left\{(U+V)\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right\} + \frac{R}{\varepsilon}\Delta(U-V) = 0$$

Integrieren wir diese Gleichung über einen beliebigen geschlossenen Raum im Inneren unserer Lösung mit der Oberfläche $d\sigma$, deren nach Innen gerichtete Normale mit der Richtung der ν zusammenfällt, so wird:

$$\int d\sigma \left\{(U+V)\frac{\partial \varphi}{\partial \nu} + \frac{R}{\varepsilon}\frac{\partial (U-V)}{\partial \nu}\right\} = \int J_\nu \, d\sigma = 0$$

Durch eine geschlossene Oberfläche im Inneren des Elektrolyten fließt also Elektricität weder ein noch aus.

Da, wie schon bemerkt wurde, c^2 sehr groß ist, so muss ρ, damit $k\,\Delta\varphi$ einen endlichen Wert behalte, sehr klein sein; daraus folgt, dass mit großer Annäherung:

$$\Sigma\, p = \Sigma\, q$$

sein wird, dass also in dem Raumelemente $d\tau$ gleich viele positive und negative Ionen vorhanden sind.

Nehmen wir, um die Rechnungen zu vereinfachen, an, dass die Variabelen nur von x abhängen, so erhalten wir:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left\{(U+V)\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right\} + \frac{R}{\varepsilon}\frac{\partial^2 (U-V)}{\partial x^2} = 0$$

mithin:

$$(U+V)\frac{\partial \varphi}{dx} + \frac{R}{\varepsilon}\frac{\partial (U-V)}{\partial x} = f(t)$$

Es ist ferner:

$$-\varepsilon\left\{\frac{\partial (U-V)}{\partial x} + \frac{\varepsilon}{R}(U+V)\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right\} = J$$

also:

$$f(t) = -\frac{R}{\varepsilon^2} J$$

so dass wir erhalten:

$$(U+V)\frac{\partial \varphi}{dx} + \frac{R}{\varepsilon}\frac{\partial (U-V)}{\partial x} + \frac{R}{\varepsilon^2} J = 0$$

und für $J = 0$:

$$(U+V)\frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{R}{\varepsilon}\frac{\partial (U-V)}{\partial x} = 0$$

Dadurch ist das Potentialgefälle im stromlosen Zustande gegeben.

Haben wir es nur mit einem Elektrolyten zu thun, der aus einem positiven und einem negativen Ion besteht, so wird:

$$U = u p, \quad V = v q, \quad p = q$$

also:

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{R}{\varepsilon^2} \frac{J}{p\,(u + v)} + \frac{R}{\varepsilon} \frac{u - v}{u + v} \frac{1}{p} \frac{dp}{dx}$$

Daraus ergiebt sich durch Integration für $J = o$:

$$\varphi' - \varphi = \frac{R}{\varepsilon} \frac{u - v}{u + v} \log. \frac{p}{p'}$$

und wenn wir den Wert von $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ für $J = o$ in die allgemeine Bewegungsgleichung einsetzen:

$$\frac{dp}{dt} = R \frac{2\,u\,v}{u + v} \frac{d^2 p}{d x^2}$$

Die während der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit des Querschnittes wandernde Ionenmenge ergiebt sich für unseren Fall aus der früher abgeleiteten Gleichung:

$$N = -\frac{4\,u\,v}{u + v} \frac{dp}{dx} + \frac{J}{\varepsilon} \frac{u - v}{u + v}$$

Der erste von dem Strome unabhängige Summand ist der bei anderer Gelegenheit abgeleitete Nernst'sche Ausdruck für den Diffusionscoefficienten.

III. ABSCHNITT.

DIE WANDLUNGEN DER ENERGIE BEI ELEKTROCHEMISCHEN VORGÄNGEN.

Gesetz von Joule. Nachdem durch die epochemachenden Entdeckungen von Lavoisier das Gesetz von der Unzerstörbarkeit der Materie erwiesen war, wurde um die Mitte unseres Jahrhunderts durch Robert Mayer, Joule und v. Helmholtz das große Naturgesetz von der Unzerstörbarkeit der Energie aufgefunden und namentlich durch den zuletzt Genannten in voller Allgemeinheit ausgesprochen. Gleichwie nach den Forschungen des unsterblichen französischen Chemikers die Materie bei ihren chemischen Metamorphosen in unveränderlicher Menge in ihre verschiedenen Erscheinungsformen übergeführt wird, so können auch die lebendigen Kräfte wohl in einander verwandelt werden, allein jedem Energiegewinn auf der einen Seite muss ein gleich großer Energieverlust auf der anderen entsprechen: Energie kann wie Materie weder erschaffen noch zerstört werden.

Dieses die gesammten Naturerscheinungen beherrschende Gesetz führte zu Consequenzen, die den bisherigen Anschauungen widersprachen; denn während die ältere Physik die verschiedenen „Kräfte" streng von einander unterschied, als Wirkungen verschiedener, unwägbar feiner Stoffe betrachtete, war mit dem Gesetze von der Erhaltung der Energie nicht allein die Möglichkeit, sondern auch die Nothwendigkeit der Überführbarkeit der verschiedenen Kräfte in einander postuliert, damit also im Grunde genommen die Lehre ausgesprochen, dass es nur eine Kraft gäbe, deren verschiedene Erscheinungsformen von der älteren Physik als wesentlich verschiedene Kräfte betrachtet wurden.

Eine wichtige Stütze erwuchs dieser Lehre in der Erkenntnis, dass Wärme und Energie einander äquivalent sind, dass bei dem scheinbaren Verschwinden einer Energiemenge Wärme auftritt, ebenso wie Wärme in andere Energiearten übergeführt werden kann. Der experimentelle Beweis für diese fundamentale Wahrheit ist in der mannigfachsten Weise geführt worden: wir wollen uns hier nur mit den Folgerungen beschäftigen, die sich für die elektrischen und speciell die elektrochemischen Probleme aus diesem Gesetze ziehen lassen.

Die Energie einer fallenden Masse, einer strömenden Wassermenge z. B. wird allgemein gegeben durch das Product aus der Masse mal der treibenden Kraft. Die elektrische Energie wird demnach gleich sein der Menge der während der Zeiteinheit den Querschnitt des Leiters passierenden Elektricität, also der Intensität des Stromes, mal der treibenden Kraft, d. h. der Potentialdifferenz zwischen den beiden Endpunkten der Strombahn. Wir erhalten also:

$$E = J \Delta$$

wenn wir mit J die Stromintensität, mit Δ die Potentialdifferenz bezeichnen. Verschwindet nun in der Strombahn ein Theil der elektrischen Energie durch Leitungswiderstand, irgendwelche Arbeitsleistungen u. dgl. m., so muss eine äquivalente Menge einer anderen Energieform dafür auftreten, da ja Energie nicht zerstört werden kann. Wir wollen zunächst den einfachsten Fall betrachten, dass der Leitungswiderstand allein die elektrische Energie zum Verschwinden bringt, dass aber der Strom keinerlei Arbeit leistet. Die Erfahrung lehrt, dass sich ein homogener, von dem Strome durchflossener Leiter erwärmt, die scheinbar verschwundene elektrische Energie kommt also als Wärme zum Vorscheine. Bezeichnen wir das Wärmeäquivalent der Energieeinheit mit α, so muss:

$$W = \alpha E = \alpha J \Delta$$

sein. Nun ist aber nach dem Ohm'schen Gesetze:

$$J = \frac{\Delta}{w} \text{ oder } \Delta = J w$$

wenn w den Widerstand der Strombahn giebt; wir erhalten demnach für die in einem homogenen Leiter entwickelte Wärmemenge:

$$W = \alpha J \Delta = \alpha J^2 w$$

d. h. dieselbe ist dem Quadrate der Stromintensität und dem Widerstande der Strombahn proportional. Es ist das das sogenannte Joule'sche Gesetz.

Die classischen Versuche von Joule haben den allgemeinsten Nachweis dafür erbracht, dass wo immer Energie mechanischer oder sonstiger Beschaffenheit in Wärme übergeht, für die Einheit der scheinbar verschwundenen, in Kilogrammmetern gemessenen Energiemenge $\frac{1}{424}$ bis $\frac{1}{430}$ Wärmeeinheiten auftreten. Messen wir also die Energie des Stromes in Volt-Ampères, so muss:

$$g\,\alpha = \frac{10^5}{424} - \frac{10^5}{430} \text{ Grammcalorien}$$

sein, wo g = 980·6 die Beschleunigung der Erdschwere angiebt. Das ist, wie ältere Versuche von Quintus Icilius, neuere von H. Weber, Jahn und Dieterici erwiesen haben, in der That der Fall. Die Resultate der Versuche von Jahn waren:

Elektrische Energie (Volt-Ampères)	Während einer Secunde entwickelte Wärmemenge Grammcalorien	α
2·4689	0·58324	0·2362
0·79177	0·18719	0·2364
0·74739	0·17681	0·2365

Im Mittel dieser drei Versuche beträgt also die der Energieeinheit äquivalente Wärmemenge 0·2364 Grammcalorien. Reduciert man die in Volt-Ampères ausgedrückte Energiemenge auf Kilogrammmeter, so erhält man für das Wärmeäquivalent der Energieeinheit:

$$\frac{1}{431 \cdot 21} \text{ Kilogrammcalorien}$$

also den erwarteten Wert. Dieterici ermittelte bei seinen mit großer Sorgfalt ausgeführten Versuchen für α den Wert 0·2356, also in sehr naher Übereinstimmung mit den obigen Angaben.

Bei den Versuchen von Dieterici sowohl als bei denen von Jahn diente als Leiter ein in das Calorimeter eingetauchter Platindraht. Das Gesetz muss aber natürlich für alle Leiter gelten, mithin auch für Elektrolyte. Nur muss bei den Versuchen mit den letzteren dafür Sorge getragen werden, dass der Strom keinerlei Arbeit außer der Überwindung des Leitungswiderstandes zu leisten hat. Man erreicht das sehr leicht dadurch, dass man die Elektroden aus dem in dem gelösten Salze enthaltenen Metalle herstellt. Dass unter diesen Umständen das Joule'sche Gesetz gleichfalls gilt, haben Joule und Lenz schon früher mit großer Annäherung, Jahn in neuerer Zeit mit voller Schärfe erwiesen. Bei den zuletzt erwähnten Versuchen ergaben sich für α die folgenden Werte:

	α
Kupfersulfat zwischen Kupferelektroden	0·2378
Zinksulfat „ Zinkelektroden	0·2365
Antimonchlorid zwischen Antimonelektroden	0·2362

Wärmeentwicklung bei gleichzeitiger Arbeitsleistung. Nothwendige, aber auch zureichende Bedingung für die Giltigkeit des Gesetzes ist, wie noch einmal hervorgehoben werden mag, die, dass der Strom außer der Überwindung des Leitungswiderstandes keinerlei Arbeit zu leisten hat. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so muss die der jeweiligen Arbeitsleistung äquivalente Wärmemenge verschwinden.

Diese Verhältnisse werden in besonders instructiver Weise durch einen Versuch von Favre illustriert, dessen Zahlenresultate allerdings weniger genau sind, den wir aber doch wegen seiner Eleganz und Durchsichtigkeit etwas näher besprechen wollen. Der berühmte französische Physiker bestimmte die Wärmemenge, die bei der Auflösung eines Äquivalentgewichtes Zink in verdünnter Schwefelsäure entwickelt wird, zu 18·682 Cal. Vollzog er die Auflösung des Zinkes in einem Smee'schen

Elemente, das aus einer amalgamierten Zinkplatte und einer platinierten Kupferplatte in verdünnter Schwefelsäure bestand, so fand er wieder für die der Auflösung eines Äquivalentgewichtes Zink entsprechende Wärmetönung 18·674 Cal., vorausgesetzt, dass er das Element durch einen kurzen dicken Kupferdraht von sehr geringem Leitungswiderstande schloss. Leitete er nun den Strom seines im Calorimeter befindlichen Smee'schen Elementes mittelst kurzer und dicker Drähte zu einem kleinen elektromagnetischen Motor, so ergab sich die während der Auflösung eines Äquivalentgewichtes Zink entwickelte Wärmemenge zu 18·657 Cal., solange der Motor rotierte, ohne Arbeit zu leisten. Wurde dagegen an die Welle des Motor ein Gewicht angehängt, das derselbe heben musste, so ergab sich ein Wärmedeficit: die Auflösung eines Äquivalentgewichtes Zink verursachte die Entwicklung von nur 18·374 Cal., während der Motor ein Gewicht von 131·24 *kg* einen Meter hoch gehoben hatte. Daraus ergiebt sich das Wärmeäquivalent der Energieeinheit zu $\frac{1}{443}$ Cal., also wieder in ziemlich guter Übereinstimmung mit den früheren Angaben.

Hat der Strom chemische Arbeit zu leisten, also z. B. einen von ihm durchflossenen Elektrolyten zu zerlegen, so muss die der zerlegten Menge entsprechende Zersetzungswärme verschwinden. Man kann auf diese Weise die Zersetzungswärme der Elektrolyte direct ermitteln.

Nehmen wir an, der Strom habe die in einem Calorimeter befindliche Zersetzungszelle während t Secunden durchflossen, die Stromintensität sei gleich J, die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden gleich Δ gewesen, so würde die dem Joule'schen Gesetze entsprechende Wärmemenge α J Δ t Cal. betragen. Die durch den Strom zerlegte Menge des Elektrolyten ist der Intensität des ersteren proportional und wird B J t gr betragen, wenn B die durch die Stromeinheit während der Zeiteinheit zerlegte Menge des Elektrolyten bezeichnet. Beträgt nun die Zersetzungswärme eines in Gramm ausgedrückten Moleculargewichtes derselben Verbindung x Cal., das Moleculargewicht M gr, so muss die in der Zersetzungszelle während des Stromdurchganges entwickelte Wärmemenge betragen:

$$W = t\,(\alpha\, J\, \Delta - \frac{x}{M}\, J\, B)\ \text{Cal.}$$

eine Gleichung, aus welcher sich x unschwer ableiten lässt. Auf diese Weise ermittelte Jahn die Zersetzungswärme des:

		nach Thomsen
Kupfersulfates . . .	— 57·43 Cal.	— 55·96 Cal.
Zinksulfates	— 106·02 „	— 106·09 „
Wassers	— 68·42 „	— 68·36 „

Die Werte stimmen mit den von Thomsen gefundenen vollkommen überein.

Auch compliciertere Processe lassen sich auf diesem Wege elektrochemisch untersuchen.

Elektrolysiert man z. B. Kaliumoxalat in concentrierter Lösung zwischen Platinelektroden, so entweicht an der Kathode reiner Wasserstoff, an der Anode verbrennt der sich entwickelnde Sauerstoff alsbald die Oxalsäure zu Kohlensäure und Wasser. Genaue analytische Versuche verschafften Jahn die Gewissheit, dass der gesammte Sauerstoff zu der besagten Verbrennung verbraucht wird. Gemäß der Gleichung:

$$C_2\,H_2\,O_4 + O = H_2O + 2\,CO_2$$

muss für jedes Volum frei werdenden Sauerstoffes sein vierfaches Volum Kohlensäure entwickelt werden. Da man mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes aus der Stromintensität und der Dauer des Stromschlusses die Menge des an der Anode auftretenden Sauerstoffes berechnen kann, so lässt sich auf Grund der ermittelten Quantität der entstandenen Kohlensäure leicht feststellen, ob die Reaction glatt nach der oben aufgestellten Formelgleichung verläuft. So ergab sich bei einem Versuche die unter der besagten Voraussetzung berechnete Kohlensäuremenge zu 0·2874 gr, während in der That gefunden wurden:

frei entweichende Kohlensäure . . .	0·0463 gr
gelöste Kohlensäure	0·2402 „
	0·2865 gr

Damit war die Möglichkeit gegeben, die Verbrennungswärme der gelösten Oxalsäure auf elektrolytischem Wege zu ermitteln. Versuche, deren vollständige Auseinandersetzung uns zu weit führen würde, ergaben Jahn für die Verbrennungswärme der gelösten Oxalsäure zu Wasser und gasförmiger Kohlensäure:

62·79 Cal.

während Thomsen durch directe Verbrennung mittelst unterchloriger Säure:

62 Cal.

gefunden hatte.

Ebenso gelang es Jahn, auf elektrolytischem Wege eine Wärmetönung zu ermitteln, deren sichere Bestimmung durch andere Methoden wohl kaum geglückt wäre.

Das Natriumacetat wird, wie zuerst Kolbe nachgewiesen hat, bei der Elektrolyse seiner concentrierten Lösungen in Äthan, Kohlensäure und Natriumcarbonat gespalten. Man kann sich vorstellen, dass der an der Anode gebildete Sauerstoff die Essigsäure verbrennt nach der Gleichung:

$$2\begin{matrix}CH_3\\ |\\ COOH\end{matrix} + O = 2\,CO_2 + H_2O + C_2\,H_6$$

Die eudiometrische Analyse der von Kohlensäure befreiten Gasproben ergab ausnahmslos, dass dieselben keinen Sauerstoff enthalten. Dagegen war die Menge des Äthanes im Vergleiche zu der des an der Kathode entweichenden Wasserstoffes stets zu gering. Spielte sich in der Zersetzungs-

zelle nur der soeben formulierte Process ab, so musste offenbar für jedes Volum frei werdenden Wasserstoffes ein Volum Äthan entstehen. Das ist nun aber nicht der Fall. So ergab sich bei der Analyse einer Gasprobe:

Wasserstoff	68·04 %
Äthan	32·20 %
	100·24 %

Das Deficit an Äthan kann nur dadurch erklärt werden, dass neben der Spaltung der Essigsäure in Äthan und Kohlensäure eine vollständige Verbrennung derselben stattfindet nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix} + O_4 = 2\ CO_2 + 2\ H_2O$$

eine Vermuthung, deren Richtigkeit sich durch analytische Versuche erweisen ließ. Die Gesammtmenge des Äthanes wurde durch Verbrennung der aus der Zersetzungszelle entweichenden Gase durch glühendes Kupferoxyd ermittelt. Es betrage ferner die aus der Stromintensität und der Dauer des Stromschlusses berechnete Wasserstoffmenge H, die durch die Elementaranalyse ermittelte Menge des Äthanes A. Da nach der obigen Gleichung für die Entwicklung eines Volum Äthan ein halbes Volum Sauerstoff verbraucht wird, so erhält man $\frac{H - A}{2}$ für das Volum des Sauerstoffes, das für die vollständige Verbrennung der Essigsäure zu Kohlensäure und Wasser disponibel bleibt. Bei dieser Verbrennung liefert gemäß der zweiten Reactionsgleichung jedes Volum Sauerstoff ein gleiches Volum Kohlensäure, es muss also die Gesammtmenge der entstandenen Kohlensäure:

$$\left(2\ A + \frac{H - A}{2}\right) 0{\cdot}001965^{\underline{gr}}$$

betragen, da ja für jedes Volum Äthan sein doppeltes Volum Kohlensäure entwickelt wird. Die Analysen haben diese Voraussetzung bestätigt. Es betrug z. B. bei einem Versuche die berechnete Menge der Kohlensäure 0·6863 $^{\underline{gr}}$, während 0·6900 $^{\underline{gr}}$ gefunden wurden. Es war somit möglich, aus der Menge des Wasserstoffes, welche durch die Stromintensität und die Dauer des Stromschlusses normiert war, sowie aus der Menge der entstandenen Kohlensäure die Menge der in Äthan und Kohlensäure gespaltenen, sowie die der vollständig verbrannten Essigsäure zu ermitteln.

Taucht man nun die Zersetzungszelle in ein Calorimeter, so kann man aus der entwickelten Wärmemenge einestheils die Spaltungswärme der Essigsäure in Äthan und Kohlensäure, anderntheils die Verbrennungswärme der Säure ermitteln. Es sei die Stromenergie $J\ \Delta$, die Versuchsdauer t Secunden, so müssten $\alpha\ J\ \Delta\ t$ Calorien entwickelt werden. Nun wird aber eine der Stromintensität proportionale Wassermenge unter Absorption von W_1 Calorien zersetzt, ferner wird die Gewichtsmenge a der Essigsäure unter Entwicklung von $\frac{a\ x}{M}$ Cal. in Äthan und Kohlensäure gespalten, die

Gewichtsmenge b derselben Säure unter Entwicklung von $\frac{b\,y}{M}$ Cal. zu Kolensäure und Wasser verbrannt, wenn x und y die betreffenden Wärmeentwicklungen für ein Moleculargewicht, M das Moleculargewicht der Essigsäure bezeichnen. Die gesammte von dem Calorimeter angegebene Wärmemenge ist gleich der algebraischen Summe der Einzelwärmen, also:

$$W = \alpha J \Delta t - W_1 + \frac{a\,x}{M} + \frac{b\,y}{M}$$

oder:

$$\frac{a\,x}{M} + \frac{b\,y}{M} = W - \alpha J \Delta t + W_1$$

Es muss ferner:

$$- x + y = C$$

sein, wenn C die Verbrennungswärme eines halben Moleculargewichtes Äthan bezeichnet; wir können mithin durch Auflösung dieser beiden Gleichungen x und y berechnen. Jahn erhielt im Mittel seiner Versuche:

$$x = 23{\cdot}59 \text{ Cal.}$$
$$y = 208{\cdot}81 \text{ Cal.}$$

Der letztere Wert, d. h. die Verbrennungswärme der Essigsäure zu Wasser und zu gasförmiger Kohlensäure, befindet sich in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten, die Favre und Silbermann (210·3 Cal.), sowie Stohmann (210·79 Cal.) erhalten haben.

Energieverlust der den Strom liefernden Batterie. Wenn wir aus diesen Versuchen folgern müssen, dass bei der Elektrolyse einer gelösten Verbindung genau deren Zersetzungswärme verschwindet, so läge es nahe, zu vermuthen, dass, wenn man den Versuch in derselben Weise ausführte, wie es Favre bei seinem oben erläuterten Experimente mit dem den Motor treibenden Elemente gethan hat, die von dem Elemente entwickelte Wärmemenge genau um die Zersetzungswärme der zu elektrolysierenden Verbindung kleiner ausfallen müsste. Das ist nun aber durchaus nicht der Fall, wie außerordentlich interessante Versuche von Favre dargethan haben.

Um allen Missverständnissen vorzubeugen, möge der Besprechung dieser Versuche folgende Bemerkung vorausgeschickt werden. Die von Favre für die Zersetzungswärme der Salze angegebenen Werte stimmen nicht vollständig mit den neueren, ungleich genaueren Angaben von Thomsen überein, und zwar liegt der Grund für diese Abweichungen in der mangelhaften Genauigkeit des von Favre benützten Quecksilbercalorimeters. Es thut aber dieser Fehler der Bündigkeit der aus diesen Versuchen zu ziehenden Schlüsse keinerlei Abbruch, da die Werte untereinander vergleichbar sind.

Betrachten wir zunächst die Elektrolyse einiger Metallsalze, z. B. der Sulfate des Kupfers, des Zinkes und des Cadmium. Directe calorimetrische

Versuche haben ergeben, dass der Substitution des Zink und des Cadmium durch eine äquivalente Menge Kupfer in ihren Sulfaten folgende Wärmetönung entspricht:

	Favre	Thomsen
Zinksulfat	— 27·35 Cal.	— 25·06 Cal.
Cadmiumsulfat . .	— 16·27 „	— 16·77 „

Bezeichnen wir also die Bildungswärme eines Äquivalentgewichtes gelösten Kupfersulfates mit x, so muss, wie unmittelbar einleuchtet, die Bildungswärme des gelösten Zinksulfates:

$$(x + 27{\cdot}35) \text{ Cal.}$$

die des gelösten Cadmiumsulfates:

$$(x + 16{\cdot}27) \text{ Cal.}$$

betragen.

Um den Wert von x zu ermitteln, brachte Favre in sein Calorimeter fünf Smee'sche Elemente, welche aus Platin und amalgamiertem Zink in verdünnter Schwefelsäure gebildet waren, und bestimmte die der Auflösung eines Äquivalentgewichtes Zink in denselben entsprechende Wärmetönung. Er fand:

19·572 Cal.

Um die durch den Leitungswiderstand der Kupfeısulfatlösung bedingte Wärmeentziehung thunlichst zu verringern, brachte er außer den Smee'schen Elementen in sein Calorimeter eine aus Platindraht gewickelte Widerstandsrolle. Der Widerstand der Kupfersulfatlösung war gegenüber dem des Platindrahtes zu vernachlässigen. Den von diesen Elementen gelieferten Strom, dessen Wärmeäquivalent in jedem Momente gemessen werden konnte, leitete Favre durch eine Zersetzungszelle, in der sich gelöstes Kupfersulfat zwischen Platinelektroden befand, und bestimmte die Wärmemenge, welche der in dem Calorimeter befindlichen Batterie entzogen wurde, während sich in der Zersetzungszelle ein Äquivalentgewicht Kupfer abschied. Er fand für dieselbe 38·95 Cal. Es musste demnach, vorausgesetzt, dass diese Wärmemenge das Äquivalent der bei der Elektrolyse des gelösten Kupfersulfates zu leistenden Arbeit repräsentiert, die zur Zersetzung der beiden anderen Salze nöthige Wärmemenge:

66·30 Cal. für das Zinksulfat
55·22 „ „ „ Cadmiumsulfat

betragen. Directe Versuche ergaben für die der Batterie bei der Zersetzung eines Äquivalentgewichtes Zinksulfat, beziehlich Cadmiumsulfat entzogene Wärmemenge den Wert:

66·040 Cal. beziehlich 54·47 Cal.

also in befriedigender Übereinstimmung mit den oben berechneten Zahlen.

Stellen nun die so ermittelten Zersetzungswärmen das Umgekehrte der unter gewöhnlichen Verhältnissen ermittelten Bildungswärmen der betreffenden Verbindungen dar?

Um dieser Frage näher zu treten, richtete Favre zunächst den Versuch so ein, dass sich die Zersetzungszelle mit dem gelösten Kupfersulfat in demselben Calorimeter befand wie die Batterie und die Widerstandsrolle. Er fand, dass unter diesen Umständen während der Zersetzung eines Äquivalentgewichtes Kupfersulfat nur 26·57 Cal. verschwanden. Bei einem zweiten Versuche wurden die Batterie und die Widerstandsrolle wie bei dem früheren Versuche in dem Calorimeter belassen, die Zersetzungszelle mit dem gelösten Kupfersulfat aber wurde in ein zweites Calorimeter getaucht, so dass die etwa vorhandenen localen Wärmetönungen in der Zersetzungszelle direct gemessen werden konnten. Jetzt ergab sich für die der Batterie bei der Zersetzung eines Äquivalentgewichtes Kupfersulfat entzogene Wärmemenge der mit dem früheren Resultate übereinstimmende Wert von 38·53 Cal.; für die in der Zersetzungszelle localisierte Wärmetönung 12·45 Cal. Die Differenz dieser beiden Werte: 26·08 Cal. giebt die Zersetzungswärme eines Äquivalentgewichtes Kupfersulfat. Die Ergebnisse der beiden Versuche stimmen also vollkommen befriedigend untereinander überein. Nehmen wir den Mittelwert:

26·33 Cal.

für die Zersetzungswärme eines Äquivalentgewichtes gelösten Kupfersulfates an, so erhalten wir für die Zersetzungswärme des Zinksulfates beziehlich des Cadmiumsulfates die Werte:

53·68 Cal. beziehlich 42·60 Cal.

Es beträgt demgemäß die dem Processe (M, O, SO_3 aq) entsprechende Wärmetönung:

M	Direct ermittelt Favre	Direct ermittelt Thomsen	Durch Elektrolyse ermittelt
Cu	53·90 Cal.	55·96 Cal.	52·66 Cal.
Zn	108·59 „	106·09 „	107·35 „
Cd	86·83 „	89·50 „	85·19 „

Die Übereinstimmung dieser Werte untereinander ist vollkommen hinreichend, um die Richtigkeit des Schlusses zu begründen, dass der Energieverlust, welchen die den Strom liefernde Batterie während der Zersetzung eines Elektrolyten erleidet, größer ist als die Zersetzungswärme der betreffenden Verbindung, und zwar größer um den Betrag der in der Zersetzungszelle localisierten Wärmetönung.

Ein ähnlicher Versuch lieferte bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure für die der Batterie entzogene Wärmemenge:

54·24 Cal.

während die locale Wärmeentwicklung in der Zersetzungszelle zu:

20·34 Cal.

ermittelt wurde. Die Differenz dieser beiden Werte:

33·90 Cal.

liefert die Bildungswärme eines Äquivalentgewichtes Wasser; directe Messungen ergaben Favre für die Bildungswärme des Wassers:

34·20 Cal.

so dass also auch hier eine vollkommen befriedigende Übereinstimmung zwischen den beiden auf verschiedene Weisen ermittelten Werten zu verzeichnen ist.

Die Frage nach dem Energieumsatze bei der Elektrolyse einer Salzlösung kann sich oft durch secundäre Processe in der Zersetzungszelle wesentlich complicieren.

Aus Gründen, die schon früher erörtert wurden, müssen wir annehmen, dass sich die Salze der Alkalien in ganz derselben Weise zerlegen wie die der Schwermetalle: an der Kathode scheidet sich das Metall ab, an der Anode das Säureradical. Es wird also beispielsweise das Kaliumsulfat in K_2 und SO_4 zerfallen. Letzteres bildet durch die Einwirkung des Lösungswassers unter Sauerstoffentwicklung die Säure zurück, ersteres verwandelt sich unter Wasserstoffentwicklung in Kaliumhydroxyd. Es entspricht nun nach Thomsen der Bildung des gelösten Kaliumsulfates die Wärmetönung:

$$(K_2, O, SO_3 \, aq) = 195{\cdot}86 \text{ Cal.}$$

man sollte also erwarten, dass während der Zersetzung eines Moleculargewichtes dieses Salzes der Batterie eine dieser Wärmetönung mindestens gleichkommende Wärmemenge entzogen wird. Favre fand aber für die letztere 128·03 Cal., also einen viel geringeren Wert. Er erkannte den Grund für diesen Minderverbrauch an Energie ganz richtig in den secundären Processen, die sich in der Zersetzungszelle abspielen, namentlich in der Oxydation des Alkalimetalles, deren Wärmeäquivalent infolge der Verminderung der Polarisation der Batterie gewissermaßen zuhilfe kommt und so den Energieaufwand vermindert. Nach den Messungen von Thomsen entspricht der Oxydation des Kalium durch das Wasser die Wärmeentwicklung:

$$(K_2, aq) = 96{\cdot}20 \text{ Cal.}$$

Es würde demnach, die Richtigkeit der Favre'schen Annahme vorausgesetzt, das Wärmeäquivalent der von der Batterie zu liefernden chemischen Energie sich auf:

$$195{\cdot}86 - 96{\cdot}20 = 99{\cdot}66 \text{ Cal.}$$

belaufen.

Ganz ähnliche Verhältnisse walten nach Favre und Roche bei der Zersetzung des Natriumcarbonates ob. Dieses Salz zerlegt sich, wie Daniell und Miller sowie Hittorf nachgewiesen haben, in Natrium einerseits, Kohlensäure und Sauerstoff anderseits. Das Natrium verwandelt sich secundär unter Wasserstoffentwicklung in Natriumhydroxyd. Es beträgt nun nach Thomsen die Bildungswärme des gelösten Natriumcarbonates:

$$(Na_2, O, CO_2 \, aq) = 174{\cdot}12 \text{ Cal.}$$

Da nach den Bestimmungen desselben Thermochemikers bei der Oxydation des Natrium durch das Wasser die Wärmemenge:

$$(Na_2, aq) = 86{\cdot}90 \text{ Cal.}$$

entwickelt wird, so wäre nach der Favre'schen Annahme das Wärmeäquivalent der von der Batterie zu leistenden chemischen Arbeit:

$$174{\cdot}12 - 86{\cdot}90 = 87{\cdot}22 \text{ Cal.}$$

Favre und Roche fanden für die der Batterie während der Zersetzung eines Moleculargewichtes Natriumcarbonat entzogene Wärmemenge 101·26 Cal., während die locale Wärmeentwicklung in der Zersetzungszelle 13·54 Cal. betrug. Es berechnet sich demnach für das Wärmeäquivalent der von der Batterie geleisteten chemischen Arbeit:

$$101{\cdot}26 - 13{\cdot}54 = 87{\cdot}72 \text{ Cal.}$$

also in vollkommener Übereinstimmung mit dem früheren Werte.

Es würde aus der unseren Berechnungen zugrunde liegenden Annahme folgen, dass, wenn man durch Benützung einer Quecksilberkathode die Alkalimetalle unmittelbar nach ihrer Abscheidung durch Amalgamation wenigstens zumtheil vor der Einwirkung des Wassers schützte, die der Batterie entzogenen Wärmemengen bedeutend größer ausfallen müssten. Auch das trifft nach Favres Versuchen zu. Die der Batterie entzogenen Wärmemengen betrugen bei Anwendung von Platinelektroden:

für Kaliumsulfat	. . . . . 128·03	Cal.
„ Natriumsulfat	. . . . . 127·58	„
„ Ammoniumsulfat	. . . . 124·00	„

Bei Anwendung einer Quecksilberkathode hingegen:

für Kaliumsulfat	. . . . . 180·32	Cal.
„ Natriumsulfat	. . . . . 185·76	„
„ Ammoniumsulfat	. . . . 177·89	„

Im letzteren Falle wird also, ganz wie wir folgerten, der Batterie eine wesentlich größere Wärmemenge entzogen.

Peltierwärmen an den Contactstellen heterogener Leiter. Zur Erklärung der durch die soeben erörterten Versuche nachgewiesenen localen Wärmetönungen kommen in erster Linie die der Stromintensität proportionalen Wärmetönungen in Betracht, die an den Contactstellen heterogener Leiter auftreten, und welche zuerst von Peltier beobachtet worden sind.

Über die Größe und die Richtung dieses Peltiereffectes giebt die Thermodynamik vollkommenen Aufschluss.

Die Bedingung für das Gleichgewicht ist nach unserer Grundformel:

$$d\varphi = ds - \frac{du + p\,dv}{T} = o$$

wofür wir ohneweiters setzen können:

$$du - T\,ds = o$$

da die durch etwaige Volumveränderungen bedingten Arbeitsleistungen verschwindend klein sind.

Betrachten wir zunächst die Leiter erster Ordnung. Wird ein aus zwei heterogenen Stücken bestehender Leiter von der Elektricitätsmenge $d\varepsilon$ durchflossen, so wird bei dem Übergange des Stromes von dem einen Leiter zu dem anderen eine Änderung der elektrischen Energie eintreten, da zwischen den beiden sich berührenden Leitern eine Potentialdifferenz besteht. Diese Änderung der Energie beträgt $p\,d\varepsilon$, wenn p die besagte Potentialdifferenz bezeichnet. Nehmen wir ferner an, dass alle weiteren Energieänderungen, welche beispielsweise durch die verschiedenen Beziehungen zwischen Elektricität und wägbarer Materie bedingt sein könnten, gleich dE sind, so erhalten wir für die Gesammtänderung der Energie:

$$du = dE + p\,d\varepsilon$$

so dass unsere Gleichgewichtsbedingung die Form annimmt:

$$dE + p\,d\varepsilon = T\,ds$$

ds giebt die während des Stromdurchganges auftretende Änderung der Entropie. Dieselbe ist offenbar, wenn die Temperatur constant bleibt, gleich $\frac{\partial s}{\partial \varepsilon}\,d\varepsilon$.

Diese Größe lässt sich leicht auf folgende Weise berechnen. Nach dem ersten Hauptsatze der Thermodynamik ist:

$$dQ = dE + p\,d\varepsilon$$

wenn dQ die dem Systeme zugeführte Wärmemenge bezeichnet. Die unabhängigen Variabelen sind die Temperatur und die Elektricitätsmenge, wir erhalten demnach:

$$\frac{\partial Q}{\partial T}\,dT + \frac{\partial Q}{\partial \varepsilon}\,d\varepsilon = \frac{\partial E}{\partial T}\,dT + \left(p + \frac{\partial E}{\partial \varepsilon}\right)d\varepsilon$$

oder:

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial T} \text{ und } \frac{\partial Q}{\partial \varepsilon} = p + \frac{\partial E}{\partial \varepsilon}$$

Da ferner:

$$ds = \frac{dQ}{T}$$

ist, so erhalten wir:

$$T\,\frac{\partial s}{\partial T} = \frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial T} \text{ und } T\,\frac{\partial s}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial E}{\partial \varepsilon} + p$$

Differentiieren wir die erste Gleichung nach ε, die zweite nach T, so ergiebt sich:

$$T\,\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon\,\partial T} = \frac{\partial^2 E}{\partial T\,\partial \varepsilon} \text{ und } \frac{\partial s}{\partial \varepsilon} + T\,\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon\,\partial T} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon\,\partial T} + \frac{\partial p}{\partial T}$$

Durch Subtraction dieser beiden Gleichungen von einander kommt:

$$\frac{\partial s}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial p}{\partial T}$$

so dass sich ergiebt:

$$dQ = dE + p\,d\varepsilon = T\frac{\partial p}{\partial T}\,d\varepsilon$$

Die linke Seite dieser Gleichung giebt die Wärmemenge, die wir der Contactstelle der beiden heterogenen Leiter zuführen müssen, um die Temperatur constant zu erhalten, also die an dieser Contactstelle auftretende Peltierwärme mit negativem Vorzeichen.

Diese zuerst von Lord Kelvin aufgestellte Beziehung ist wiederholt experimentell geprüft worden, besonders von Edlund, le Roux und Jahn.

Letzterer bediente sich bei seinen Messungen des Bunsen'schen Eiscalorimeters, in welches die Contactfläche der beiden Metalle eingetaucht war. Da der Peltiereffect der ersten Potenz der Stromintensität proportional ist, so wird er mit der Stromrichtung sein Vorzeichen ändern, wir können demnach für die in Grammcalorien gemessene, in einem Leiter während der Zeit t entwickelte Wärmemenge setzen:

$$W = \alpha J^2 w t \pm J \Pi t$$

wenn w den Widerstand des Leiters, J die Stromintensität und Π den der Stromintensität 1 entsprechenden Peltiereffect bezeichnet. Denken wir uns nun, ein Strom von der Intensität J_1 durchfließe während t Secunden den Leiter in der einen Richtung, so werden wir für die entwickelte Wärmemenge erhalten:

$$W_1 = \alpha J_1^2 w t + J_1 \Pi t$$

während die Wärmemenge:

$$W_2 = \alpha J_2^2 w t - J_2 \Pi t$$

entwickelt werden wird, wenn ein Strom von der Intensität J_2 denselben Leiter während derselben Zeit in der entgegengesetzten Richtung durchfließt. Lösen wir diese beiden Gleichungen in Bezug auf α w t, d. h. die der Stromintensität 1 entsprechende Joulewärme auf, so erhalten wir:

$$\alpha w t = \frac{W_2 J_1 + W_1 J_2}{J_1 J_2 (J_1 + J_2)} \text{ cal.}$$

so dass die während des ersten Versuches entwickelte Peltierwärme:

$$\left\{ W_1 - J_1^2 \frac{W_2 J_1 + W_1 J_2}{J_1 J_2 (J_1 + J_2)} \right\} \text{ cal.}$$

die dem zweiten Versuche entsprechende Peltierwärme dagegen:

$$- \left\{ W_2 - J_2^2 \frac{W_2 J_1 + W_1 J_2}{J_1 J_2 (J_1 + J_2)} \right\} \text{ cal.}$$

beträgt. Richtet man endlich den Versuch in der Weise ein, dass derselbe Strom den zu untersuchenden Leiter während gleicher Zeiträume in entgegengesetzten Richtungen durchfließt, so heben sich die Peltiereffecte auf und man erhält die der jeweiligen Stromintensität entsprechende Joulewärme, deren Quotient durch das Quadrat der Stromintensität mit dem früher berechneten Werte α w t übereinstimmen muss. Jahn erhielt, um ein Beispiel anzuführen, während einer Stunde an dem Contacte zwischen Silber und Kupfer eine Entwicklung von:

12·959 cal.

wenn der Strom von der Intensität:

1·8022 Amp.

den im Calorimeter befindlichen Leiter 30 Minuten in der einen Richtung und unmittelbar darauf 30 Minuten in der entgegengesetzten Richtung durchfloss. Daraus ergiebt sich:

$$\alpha\, w\, t = 3{\cdot}990 \text{ cal.}$$

Nun wurde während einer Stunde ein Strom von der Intensität $J_1 = 1{\cdot}7494$ Amp. vom Kupfer zum Silber, und in einem zweiten Versuche ein Strom von der Intensität $J_2 = 1{\cdot}7549$ Amp. während derselben Zeit vom Silber zum Kupfer geleitet. Im ersten Falle hatten sich:

$$W_1 = 11{\cdot}470 \text{ cal.}$$

im zweiten: $W_2 = 13{\cdot}008$ cal.

entwickelt. Aus diesen beiden Wärmemengen berechnet sich mit Hilfe der oben entwickelten Formel:

$$\alpha\, w\, t = 3{\cdot}986 \text{ cal.}$$

also in vollständiger Übereinstimmung mit der direct ermittelten Größe. Wir erhalten demnach für:

1) $J = 1{\cdot}7494$	Joulewärme	12·198	cal.
	Entwickelte Wärme	11·470	„
	Peltierwärme	— 0·728	„
	für $J = 1$	— 0·416	„
2) $J = 1{\cdot}7549$	Joulewärme	12·275	cal.
	Entwickelte Wärme	13·008	„
	Peltierwärme	+ 0·733	„
	für $J = 1$	+ 0·418	„

Die der Einheit der Stromintensität entsprechende Peltierwärme an der Contactfläche von Silber und Kupfer beträgt demnach:

± 0·417 cal.

und zwar gilt das obere Vorzeichen, wenn der Strom vom Silber zum Kupfer fließt, das untere hingegen für die entgegengesetzte Stromrichtung.

In ähnlicher Weise hat Jahn den Peltiereffect an den Contactflächen von Kupfer und sechs anderen Metallen bestimmt. Es ergab sich für die während einer Stunde entwickelte Peltierwärme, wenn der Strom von der Intensität 1 Amp. vom Kupfer zu den nachbenannten Metallen floß:

	Π	$\frac{\partial p}{\partial T}$	$\alpha\, T \frac{\partial p}{\partial T}\, t$
Silber	— 0·413 cal.	— 2·12	— 0·493 cal.
Eisen	— 3·163 „	— 11·28	— 2·621 „
Platin	+ 0·325 „	+ 1·40	+ 0·320 „
Zink	— 0·585 „	— 1·51	— 0·351 „
Cadmium	— 0·616 „	— 2·64	— 0·613 „
Nickel	+ 4·362 „	+ 20·03	+ 4·650 „

Unter $\frac{\partial p}{\partial T}$ sind die in Millivolt gemessenen thermoelektromotorischen Kräfte zusammengestellt: dieselben wurden für dieselben Drähte gemessen, welche zur Ermittlung des Peltiereffectes gedient hatten. Ein Vergleich der ersten und der dritten Columne der obigen kleinen Tabelle lehrt, dass sich der Satz von Lord Kelvin als vollkommen richtig erwiesen hat.

An den Contactflächen von Leitern erster und zweiter Ordnung treten gleichfalls Peltiereffecte auf, die offenbar in erster Linie die an den Elektroden localisierten Wärmeerscheinungen in den Zersetzungszellen bedingen.

Wenn die Elektricitätsmenge $\delta \varepsilon$ von einem Metalle zu der Lösung eines Elektrolyten übertritt, der dasselbe Metall als Kation enthält, so wird dieser Übergang dadurch bewerkstelligt, dass eine der Elektricitätsmenge proportionale Menge des Metalles sich von der Elektrode loslöst und in die Lösung als Ion eintritt.

Die Bedingung für das Gleichgewicht ist wieder:

$$\delta U = T\, d s$$

oder:

$$- \Pi\, \delta \varepsilon = T\, d s$$

wenn Π den der Elektricitätsmenge 1 entsprechenden Peltiereffect bezeichnet.

Besteht die Lösung aus n_0 Molekeln Wasser, n_1 Molekeln unzersetzten Salzes, n_2 Kationen und n_2 Anionen, so ist nach unseren früheren Ableitungen die Entropie der Lösung gegeben durch den Ausdruck:

$$S = n_0 (\sigma_0 - \log. C_0) + n_1 (\sigma_1 - \log. C_1) + n_2 (\sigma_2 - \log. C_2) \\ + n_2 (\sigma_3 - \log. C_2)$$

wo die Größen σ die von der Concentration unabhängigen Entropien einer Molekel, beziehlich eines Ion bezeichnen, die Größen C die Concentrationen der einzelnen Bestandtheile der Lösung gemäß der früheren Definition angeben. Tritt die der Elektricitätsmenge $\delta \varepsilon$ gemäß dem Faraday'schen Gesetze entsprechende Menge δn des Kation in die Lösung, so beträgt die dadurch bedingte Änderung der Entropie der letzteren:

$$\frac{\partial S}{\partial n} \delta n = (\sigma_2 - \log. C_2)\, \delta n$$

Bezeichnen wir ferner die Entropie des Metalles mit s_1, so erhalten wir für die Gesammtänderung der Entropie:

$$d s = (\sigma_2 - s_1 - \log. C_2)\, \delta n$$

und für die Peltierwärme:

$$\Pi\, \delta \varepsilon = T (s_1 - \sigma_2 + \log. C_2)\, \delta n$$

Aus dieser Formel folgt zunächst, dass die Peltierwärme der absoluten Temperatur proportional ist, dass dieselbe von der chemischen Natur des in der Lösung enthaltenen Anion vollkommen unabhängig ist, und dass an der Anode genau soviel Wärme entwickelt, als an der Kathode ab-

sorbiert wird, oder umgekehrt. Die Peltierwärme muss endlich um so größer sein, je concentrierter die Lösung ist.

Was den Schluss von den gleichen, aber entgegengesetzten Wärmeeffecten an den beiden Elektroden anbelangt, so kann derselbe als durch die Versuche über die Giltigkeit des Joule'schen Gesetzes in Elektrolyten bestätigt betrachtet werden.

Der directen calorimetrischen Messung der Peltierwärme an den Contactflächen von Metallen und Elektrolyten scheinen unüberwindliche Hindernisse im Wege zu stehen. Es ist Gill gelungen, durch eine sinnreiche bolometrische Methode wenigstens die relativen Werte der fraglichen Peltierwärmen mit großer Genauigkeit zu ermitteln.

Seine Versuche bestätigten zunächst die von der thermodynamischen Theorie verlangte Abhängigkeit des Peltiereffectes von der Concentration der Lösung. Bezeichnen wir mit C die Concentration der Lösung, mit i die Stromintensität, mit α eine der Peltierwärme proportionale Größe, so ergab sich beispielsweise für Cadmium in Cadmiumsulfatlösung:

C	i	α	$\frac{\alpha}{i}$	Mittel
10%	342	90	0·251	
	227	69	0·250	
	137	34	0·249	0·250
5%	264	59	0·223	
	147	34	0·231	
	78	18	0·231	0·228
2·5%	212	58	0·220	
	106	23	0·215	
	56	12	0 217	0·218

Es erweisen diese Versuche zunächst, dass die Peltierwärme der Stromintensität proportional ist, und ferner, dass dieselbe in der That mit steigender Concentration der Lösung steigt. Dasselbe ergab sich für Zink und Kupfer in den Lösungen ihrer Sulfate.

Was den absoluten Wert der fraglichen Peltierwärmen anbelangt, so wird man sich gewiss nicht weit von der Wahrheit entfernen, wenn man annimmt, dass dieselben dem oben abgeleiteten Satze von Lord Kelvin entsprechen. Die von Bouty gemessenen Peltierwärmen kommen den theoretischen Werten sehr nahe, und auch die Resultate von Gill widersprechen der besagten Annahme nicht.

Demgemäß würden sich für die Temperatur des schmelzenden Eises und unter Zugrundelegung der von Bouty ermittelten thermoelektromotorischen Kräfte folgende Werte für die Peltierwärmen berechnen:

Kupfer in Kupfersulfat . . . . ± 9·42 Cal.
Zink in Zinksulfat . . . . ± 9·57 „

Cadmium in Cadmiumsulfat . . . . . $\pm$ 8·22 Cal.
Silber in Silbernitrat . . . . $\mp$ 2·27 „

Das obere Vorzeichen gilt für die Anode, das untere für die Kathode. Als Einheit der Stromintensität functioniert der Strom, der während der Zeiteinheit (1 Stunde) ein in Grammen ausgedrücktes Atomgewicht des betreffenden Metalles an der Kathode ausscheidet.

Übergang der chemischen Energie in elektrische Energie. Eine Frage von ganz fundamentaler Bedeutung für die Elektrochemie ist die nach der Überführbarkeit anderer Energiearten, besonders der chemischen Energie in elektrische Energie.

v. Helmholtz in seiner bahnbrechenden Abhandlung über die Erhaltung der Energie, und fast gleichzeitig mit ihm Lord Kelvin stellten den lange Zeit allgemein anerkannten Satz auf, dass die von einem galvanischen Elemente gelieferte Stromenergie der bei den Umsätzen innerhalb des Elementes frei werdenden chemischen Energie direct proportional sein müsse. Dieser Satz wurde um so williger acceptiert, als er sich auf eine scheinbar einwurfsfreie Weise auch theoretisch ableiten ließ.

Es sei die gesammte, in einem galvanischen Elemente entwickelte Wärmemenge gleich Q, so ist nach dem Joule'schen Gesetze:

$$Q = \alpha J^2 \Sigma w$$

wenn J die Stromintensität, Σ w die Gesammtheit der von dem Strome zu überwindenden Widerstände bezeichnet. Nun ist aber nach dem Ohm'schen Gesetze:

$$J = \frac{\Delta}{\Sigma w}$$

also:

$$Q = \alpha J \Delta$$

Wählen wir zur Einheit der Stromintensität diejenige Strommenge, welche während der Zeiteinheit ein Moleculargewicht Wasser zerlegen würde, der also nach dem Faraday'schen Gesetze auch ein Äquivalent chemischer Action innerhalb des Elementes entspricht, und bezeichnen wir die dem Äquivalente chemischer Action eigenthümliche Wärmetönung mit k, so werden wir die Beziehung erhalten:

$$\frac{Q}{J} = k$$

mithin:

$$k = \alpha \Delta$$

d. h. die elektromotorische Kraft des Elementes muss der durch die chemische Action innerhalb desselben bedingten Wärmetönung proportional sein.

Diese ganze Deduction ist aber jedenfalls unvollständig, da außer der dem Quadrate der Stromintensität proportionalen Wärmemenge noch die der Stromintensität einfach proportionalen Peltiereffecte zu der gesammten Wärmeentwicklung beitragen. Verdet war diese Lücke der obigen Be-

trachtung nicht entgangen, allein er meinte, die Peltiereffecte wären so geringfügig, dass man sie füglich vernachlässigen könnte, und die Erfahrung schien dieser Anschauung günstig zu sein.

Die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes:

$$Cu, Cu SO_4 + 100 H_2O \| Zn SO_4 + 100 H_2O, Zn$$

beträgt nach den Messungen verschiedener Experimentatoren 1·0962 Volt. Daraus ergiebt sich die Stromwärme während der Abscheidung eines Atomgewichtes Kupfer und der gleichzeitigen Auflösung eines Atomgewichtes Zink:

$$\alpha \Delta J t = 50{\cdot}526 \text{ Cal.}$$

Der chemische Process, der sich in dem Elemente abspielt, ist offenbar die Substitution eines Atomgewichtes Zink für ein Atomgewicht Kupfer in den Sulfaten, die chemische Wärme wird sich also zu:

$(Zn, O, SO_3 aq) - (Cu, O, SO_3 aq) = 106{\cdot}06 - 55{\cdot}96 = 50{\cdot}10$ Cal.

d. h. in sehr naher Übereinstimmung mit der Stromwärme berechnen.

In ähnlicher Weise bestimmte J. Thomsen die Stromwärme für eine Anzahl galvanischer Elemente und fand bei dem Vergleiche derselben mit den aus seinen thermochemischen Versuchen sich ergebenden chemischen Wärmen, dass dieselben angenähert gleich groß sind. So ergab sich:

	Chemische Energie absolute	Chemische Energie relative	Elektromotorische Kraft
$Zn, Zn SO_4 + 100 H_2O$ / $Cu, Cu SO_4$ (conc. Lösung)	50·13 Cal.	1	1
$Zn, H_2 SO_4 + 100 H_2O$ / $Cd, Cd SO_4$ (conc. Lösung)	16·21 „	0·32	0·32
Zn, HCl aq / $Ag, Ag Cl$	54·08 „	1·08	1·065
$Zn, H_2 SO_4$ aq / Kohle, $H NO_3$	96·08 „	1·92	1·86
$Zn, H_2 SO_4$ aq / Kohle, $H NO_3 + 7 H_2O$	82·81 „	1·65	1·69
$Zn, H_2 SO_4$ aq / Kohle, $Cr O_3, SO_3$ aq	99·79 „	1·99	1·85
$Cu, H_2 SO_4$ aq / Kohle, $H NO_3$	45·95 „	0·92	0·88
$Cu, H_2 SO_4$ aq / Kohle, $H NO_3 + 7 H_2O$	32·68 „	0·65	0·73
$Fe, Fe Cl_2$ aq / Kohle, $Fe Cl_3$ aq	44·41 „	0·89	0·90

Es besteht also auch hier zwischen der relativen chemischen Energie und der elektromotorischen Kraft der einzelnen Combinationen eine bemerkenswerte Übereinstimmung, so dass man geneigt sein konnte, den v. Helmholtz-Kelvin'schen Satz für experimentell bestätigt zu halten.

Freilich fehlte es nicht an Daten, die den Glauben an die unbedingte Giltigkeit dieses Satzes hätten erschüttern können, besonders Raoult hatte bei seinen calorimetrischen Messungen doch schon recht bedeutende Abweichungen zwischen der chemischen und der galvanischen Wärme für eine ganze Anzahl von Elementen nachgewiesen. So fand er:

		Chemische Wärme	Stromwärme
Pb, Pb $(C_2 H_3 O_2)_2$	‖ Zn $(C_2 H_3 O_2)_2$ Zn	31·20 Cal.	24·86 Cal.
Ag, Ag NO_3	‖ Cu $(NO_3)_2$, Cu	32·61 „	19·60 „
Cu, Cu SO_4	‖ Fe SO_4, Fe	38·20 „	29·16 „
Pt, HNO_3	‖ Zn SO_4, Zn	86·56 „	81·26 „
Pt, HNO_3	‖ KHO, Zn	94·40 „	100·38 „
Cu, Cu SO_4	‖ KHO, Zn	60·46 „	64·52 „

Die Stromwärme war also für diese Elemente, die ausnahmslos als frei von Polarisation befunden wurden, theils kleiner, theils größer als die chemische Wärme. Allein diese Abweichungen fanden wenig Beachtung, und erst neuerdings wurde die Frage sowohl experimentell als theoretisch unter einem allgemeinen Gesichtspunkte bearbeitet.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass der v. Helmholtz-Kelvin'sche Satz für sämmtliche Combinationen zutreffen muss, wenn die chemische Energie, etwa wie die mechanische Energie, ohne Verlust in andere Energieformen übergeführt werden kann. Es war aber die Möglichkeit in Erwägung zu ziehen, ob nicht die chemische Energie wie die Wärme nur theilweise verwandelbar ist, und ob nicht die Abweichungen von dem v. Helmholtz-Kelvin'schen Satze in dieser Thatsache ihre zureichende Erklärung finden.

F. Braun untersuchte diese wichtige Frage zuerst in voller Allgemeinheit, und zwar sprach er als das Schlussresultat seiner ausgedehnten Experimentaluntersuchungen den Satz aus, dass das v. Helmholtz-Kelvin'sche Theorem nur für wenige Elemente zuträfe, dass vielmehr die überwiegende Mehrzahl der von ihm untersuchten Combinationen theils eine geringere, theils aber auch eine größere Stromwärme besäße, als man gemäß ihrer chemischen Wärme erwarten sollte. Wohl versuchte man auch nach diesen Versuchen den alten Satz noch zu retten, allein bald nach Braun wendete v. Helmholtz diesem Probleme seine Aufmerksamkeit zu und erbrachte den Beweis, dass seine ältere Behauptung nur unter bestimmten Bedingungen zutreffen könne, dass sich aber im allgemeinen Differenzen zwischen der chemischen Wärme und der Stromwärme ergeben müssen.

Wir wollen annehmen, ein unpolarisierbares, daher nur umkehrbaren Processen unterworfenes Element habe die elektromotorische Kraft p, die Gesammtenergie U und werde von der unendlich kleinen Elektricitätsmenge $d\varepsilon$ durchflossen. Es ist dann nach dem ersten Hauptsatze der Thermodynamik:

$$\frac{1}{\alpha} dQ = dU + p d\varepsilon$$

oder, da die Temperatur und die Elektricitätsmenge die unabhängigen Variabeln des Systemes sind:

$$\frac{1}{\alpha}\left\{\frac{\partial Q}{\partial T} dT + \frac{\partial Q}{\partial \varepsilon} d\varepsilon\right\} = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \left(p + \frac{\partial U}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon$$

Die Entropie des Elementes wird gegeben durch den Ausdruck:

$$dS = \frac{1}{T} dQ = \frac{\alpha}{T} \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{\alpha}{T}\left(p + \frac{\partial U}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon$$

Da nun für jeden umkehrbaren Process die Entropie eine eindeutige Function der unabhängigen Variabeln sein muss, so erhalten wir die beiden Gleichungen:

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\alpha}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \text{ und } \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} = \frac{\alpha}{T}\left(p + \frac{\partial U}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon$$

Differentiieren wir die erste Gleichung nach ε, die zweite nach T und subtrahieren wir die beiden Resultate von einander, so ergiebt sich:

$$p + \frac{\partial U}{\partial \varepsilon} = T \frac{\partial p}{\partial T}$$

und durch Einsetzen dieses Wertes in unsere erste Gleichung:

$$dQ = \alpha \frac{\partial U}{\partial T} dT + \alpha T \frac{\partial p}{\partial T} d\varepsilon$$

oder wenn die Temperatur constant bleiben soll:

$$dQ = \alpha T \frac{\partial p}{\partial T} d\varepsilon$$

dQ giebt die Wärmemenge, die man dem von dem Strome durchflossenen Elemente zuführen muss, um seine Temperatur constant zu halten. Dieselbe sollte nach dem älteren v. Helmholtz-Kelvin'schen Satze gleich Null sein, das soeben abgeleitete Theorem beweist jedoch, dass dieser Fall, abgesehen von der experimentell nicht realisierbaren Bedingung $T = o$, nur dann eintreten kann, wenn:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = o$$

ist, wenn sich also die elektromotorische Kraft des Elementes mit der Temperatur nicht ändert. Ist dagegen:

$$\frac{\partial p}{\partial T} > o$$

steigt also die elektromotorische Kraft des Elementes mit steigender Temperatur, so ist auch:

$$dQ > o$$

Dann muss also dem Elemente Wärme zugeführt werden: es arbeitet unter Wärmeabsorption, die chemische Wärme ist kleiner als die Stromwärme. Ist hingegen:

$$\frac{\partial p}{\partial T} < o$$

sinkt also die elektromotorische Kraft mit steigender Temperatur, so muss auch:

$$dQ < 0$$

sein, d. h. dem Elemente muss Wärme entzogen werden, um seine Temperatur constant zu erhalten; dann arbeitet das Element also unter Wärmeentwicklung: die chemische Wärme ist größer als die Stromwärme.

Dieser wichtige Satz wurde zuerst von Czapski einer experimentellen Prüfung unterzogen, und zwar begnügte sich derselbe damit, für die von ihm untersuchten Elemente die elektromotorische Kraft und deren Temperaturcoefficienten zu bestimmen, während er die chemische Wärme mit Hilfe der von Thomsen ermittelten Wärmetönungen berechnete.

Er fand für das Element von Warren de la Rue, dass nach Thomsen die chemische Wärme die Stromwärme bedeutend übersteigt und dass ferner in Übereinstimmung mit dem neueren v. Helmholtz'schen Satze die elektromotorische Kraft dieses Elementes mit steigender Temperatur sinkt. Quantitativ ließ sich der Satz auf diesem Wege nicht prüfen.

Ausgedehntere Untersuchungen von Gockel über die Temperaturcoefficienten verschiedener Elemente bestätigten gleichfalls den fraglichen Satz in qualitativer Hinsicht, während die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten secundären Wärmen viel zu wünschen übrig ließ. Nur die Combinationen mit Mercuroverbindungen, z. B. das v. Helmholtz'sche Calomelelement, wichen auch in qualitativer Hinsicht von dem Satze ab. Nach Thomsen berechnet sich die chemische Wärme für eine verdünnte Zinkchloridlösung zu 30·2 Cal., die Stromwärme hingegen beträgt 50·5 Cal. Das Element hätte also einen bedeutenden positiven Temperaturcoefficienten haben müssen, während nach den Beobachtungen von v. Helmholtz u. A. die elektromotorische Kraft dieser Combination von der Temperatur nahezu unabhängig ist. Czapski fand z. B. für den Temperaturcoefficienten zwischen 0 und 20°:

$$\frac{dp}{dT} = 0{\cdot}0000724 \text{ Volt.}$$

Die Wichtigkeit der Frage ließ neue Versuche als wünschenswert erscheinen, und zwar konnte eine endgiltige Entscheidung nur dann erwartet werden, wenn alle Rechnungselemente, chemische Wärme, Stromwärme, sowie die Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur für dieselben Elemente direct gemessen wurden. Jahn unterzog sich dieser Aufgabe und das Resultat seiner Versuche war eine vollständige Bestätigung des v. Helmholtz'schen Satzes sowohl in qualitativer als in quantitativer Hinsicht.

Jahn bediente sich bei seinen Messungen zweier Methoden. Entweder das im Calorimeter befindliche Element lieferte allein den Strom und es wurde die in dem gesammten Stromkreise entwickelte Wärme ermittelt, oder bei zu schwachen Elementen wurde der Strom eines Bunsen'schen

Bechers durch das in dem Calorimeter befindliche Element geleitet. Beide Methoden lieferten vollkommen übereinstimmende Resultate. So erhielt er z. B. für die gesammte von dem Daniell'schen Elemente bei 0° C. entwickelte Wärmemenge:

Nach der ersten Methode . . . . . . 49·85 Cal.
50·17 „
Nach der zweiten Methode . . . . . 50·31 „

Die Gesammtwärme beträgt also im Mittel dieser drei Versuche 50·11 Cal., während seine Messungen für die Stromwärme 50·526 Cal. ergaben. Die secundäre Wärme hat daher den Wert —0·416 Cal., die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes müsste daher mit steigender Temperatur steigen. Gockel fand in der That:

$$\frac{dp}{dT} = + 0{\cdot}000034 \text{ Volt}$$

woraus sich die secundäre Wärme nach dem v. Helmholtz'schen Satze zu:

$$\alpha T \frac{dp}{dT} J t = -0{\cdot}428 \text{ Cal.}$$

berechnet. Und in derselben Weise bestätigte sich der Satz für sämmtliche von Jahn bei 0° C. untersuchte Elemente:

		Gesammtwärme	Stromwärme	Secundäre Wärme gefunden	Secundäre Wärme berechnet
$Cu, Cu(C_2H_3O_2)_2$	‖ $Pb(C_2H_3O_2)_2, Pb$	17·533 Cal.	21·684 Cal.	—4·151 Cal.	—4·784 Cal.
Ag, Ag Cl	‖ $ZnCl_2 + 100H_2O, Zn$	52·046 „	46·907 „	+5·139 „	+5·082 „
„ „	‖ $ZnCl_2 + 50H_2O, Zn$	48·913 „	46·293 „	+2·620 „	+2·609 „
„ „	‖ $ZnCl_2 + 25H_2O, Zn$	46·986 „	44·332 „	+2·654 „	+2·510 „
Ag, Ag Br	‖ $ZnBr_2 + 25H_2O, Zn$	39·764 „	38·276 „	+1·488 „	+1·326 „

Für Secundärelemente hat F. Streintz den uns beschäftigenden Satz bestätigt. Er leitete gleich starke Ströme erst in einer, dann in der entgegengesetzten Richtung während gleicher Zeiträume durch das in dem Eiscalorimeter befindliche Secundärelement. Bezeichnen wir die secundäre Wärme für die Strom- und die Zeiteinheit mit S, so muss, wenn der Strom in der einen Richtung während t Secunden fließt, die Wärmemenge:

$$W = \alpha J^2 w t - J S t$$

entwickelt werden, während die Wärmetönung bei entgegengesetzter Richtung des Stromes:

$$W' = \alpha J^2 w t + J S t$$

betragen wird. Die Differenz dieser beiden Wärmetönungen giebt.

$$W' - W = 2 J S t \quad \text{also} \quad S = \frac{W' - W}{2 J t}$$

Streintz erhielt für zwei von ihm untersuchte Secundärelemente:

St	$\frac{\partial p}{\partial T}$	$\alpha T \frac{\partial p}{\partial T} J t$
4·28 Cal.	0·000326 Volt	4·048 Cal.
4·05 „	0·000316 „	3·92 „

Die Übereinstimmung zwischen der direct gemessenen und der nach dem v. Helmholtz'schen Satze berechneten secundären Wärme ist also eine sehr gute.

Auch die Schwierigkeit mit dem Calomelelemente löste sich vollkommen zugunsten des in Frage stehenden Theoremes, da Nernst nachwies, dass die Daten von Thomsen, die zur Berechnung der chemischen Wärme gedient hatten, fehlerhaft waren. Nernst fand für die Bildungswärme des Quecksilberbromids:

$$(Hg, Br_2) = 40{\cdot}5 \text{ Cal.}$$

und für die Wärmetönung bei dem Übergange des Bromüres in Bromid:

$$(Hg\,Br, Br) = 16{\cdot}0 \text{ Cal.}$$

während Thomsen für dieselben Reactionen 50·6 beziehlich 16·4 Cal. gefunden hatte. Demnach berechnet sich die Bildungswärme des Calomel zu:

$$(Hg_2, Cl_2) = 62{\cdot}6 \text{ Cal.}$$

und die elektromotorische Kraft des Calomelelementes unter der Voraussetzung, dass die gesammte chemische Energie in Stromenergie übergeht, zu:

1·004 Volt

während 1·010 „

d. h. ein vollkommen übereinstimmender Wert beobachtet wurde. Die elektromotorische Kraft dieses Elementes muss also von der Temperatur unabhängig sein.

Chroustchoff und Sitnikoff endlich bestimmten die Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft einiger Elemente mit der Temperatur und verglichen die unter Zugrundelegung des v. Helmholtz'schen Satzes und der thermochemischen Daten von Thomsen berechneten elektromotorischen Kräfte mit den direct beobachteten. So fanden sie:

		E		E'
	gefunden	berechnet		
$Cu, Cu\,SO_4 \mid Zn\,SO_4 \mid Pb\,SO_4, Pb$.	0·61 Volt	0·608 Volt	0·383 Volt
$Hg_2, Hg_2Cl_2 \mid Zn\,Cl_2 \mid Pb\,Cl_2, Pb$	0·54 „	0·500 „	0·434 „
$Pb, Pb\,SO_4 \mid Zn\,SO_4\; Zn$	0·50 „	0·506 „	0·697 „
$Hg_2, Hg_2Cl_2 \mid K\,Cl \mid Ag\,Cl, Ag$.	— 0·06 „	— 0·062 „	+ 0·090 „

Also auch hier ist eine bemerkenswerte Übereinstimmung zu verzeichnen, während die aus den thermochemischen Daten allein berechneten elektromotorischen Kräfte (E') von den beobachteten bedeutend abweichen.

Es ist von Interesse, zu untersuchen, ob der für die secundären Wärmen von v. Helmholtz aufgestellte Ausdruck:

$$w = \alpha T \frac{\partial p}{\partial T} J t$$

nur formal mit der früher abgeleiteten Formel für die Peltierwärme übereinstimmt, oder ob die secundären Wärmen als Peltierwärmen zu betrachten sind, die an den Berührungsflächen der heterogenen Leiter ihren Sitz haben.

Abgesehen von den soeben erwähnten Versuchen von Streintz über die secundäre Wärme in Accumulatoren, sind auch einige Beobachtungen von Herroun dieser Auffassung der Dinge günstig.

Sind nämlich die secundären Wärmen wirklich Peltierwärmen, so müssen dieselben mit der Stromrichtung ihr Vorzeichen ändern. Nun fand Herroun, dass beim Durchleiten von Strömen durch Elemente vom Typus des Daniell'schen keinerlei Wärmetönungen zu beobachten waren, die von der Richtung des Stromes abhiengen.

Alle Ketten hingegen, welche Silber in Silbernitrat enthielten, zeigten eine deutliche Wärmeentwicklung beim Niederschlagen des Silbers, die einer gleich starken Wärmeabsorption Platz machte, sowie man den Strom umdrehte. Demgemäß muss eine Differenz zwischen chemischer Wärme und Stromwärme bestehen. Jahn fand in der That für das Element:

$Ag, Ag\,NO_3 \parallel Pb\,(NO_3)_2, Pb$	Chemische Wärme . . .	51·882 Cal.
	Stromwärme	42·433 „
	Secundäre Wärme . . .	+ 9·449 „

Die von Gill ermittelten Werte für die Peltierwärmen an den Contactflächen von Metallen und Elektrolyten ermöglichen eine directe Prüfung der ausgesprochenen Vermuthung.

In dem Daniell'schen Elemente haben wir die folgenden Contactflächen zu unterscheiden:

$$Cu \mid Cu\,SO_4, \quad Cu\,SO_4 \mid Zn\,SO_4, \quad Zn\,SO_4 \mid Zn$$

Alle Erfahrungen stimmen darin überein, dass die Peltierwärmen an den Contactflächen von heterogenen Elektrolyten verschwindend klein sind, so dass wir dieselben vernachlässigen können. Es bleiben dann also nur die Peltierwärmen an den Polplatten und den sie bespülenden Flüssigkeiten übrig. Dieselben betragen im Daniell'schen Elemente, wo Kupfer als Kathode, Zink als Anode fungiert:

$$-\ 9{\cdot}42 + 9{\cdot}57 = +\ 0{\cdot}15 \text{ Cal.}$$

d. h. dieselben sind nahezu gleich Null. In diesem Elemente müssen also chemische Wärme und Stromwärme identisch sein.

Untersuchen wir die Combination:

$$Cu, Cu\,(NO_3)_2 \parallel Ag_2\,(NO_3)_2, Ag_2$$

so erhalten wir für die algebraischen Summen der Peltierwärmen:

$$9{\cdot}42 + 2{\cdot}27 = 11{\cdot}69 \text{ Cal.}$$

da gemäß der oben entwickelten thermodynamischen Theorie die Peltierwärme an dem Contacte von Kupfer und Kupfernitrat denselben Wert haben muss wie an dem von Kupfer und Kupfersulfat. Jahn bestimmte die Gesammtwärme des Elementes zu 30·81 Cal., die Stromwärme zu 20·85 Cal., woraus sich die secundäre Wärme zu 9·96 Cal., d. h. der oben berechneten Wärmemenge sehr angenähert gleich ergiebt.

Ersetzen wir in dem Elemente die Nitrate der beiden Metalle durch

die Sulfate, so müsste die secundäre Wärme denselben Wert haben. Das ist nach den Messungen von Jahn auch in der That der Fall.

Ag_2, $Ag_2SO_4 \parallel CuSO_4$, Cu . .	Chemische Wärme	29·72 Cal.
	Stromwärme	19·28 „
	Secundäre Wärme	10·44 „

Es kann also kaum einem Zweifel unterliegen, dass die secundären Wärmen der Elemente in erster Linie durch die Peltierwärmen an den Contactflächen zwischen den Metallen und den Lösungen bedingt sind.

Theorie der freien Energie. Durch die soeben auseinandergesetzten theoretischen und experimentellen Untersuchungen waren die Beziehungen zwischen der chemischen Energie und der Stromenergie galvanischer Elemente endgiltig festgestellt. Damit war aber des weiteren das Problem gestellt, eine allgemeine Theorie für die Überführung beliebiger Energieformen in einander aufzufinden.

Auch hier hat v. Helmholtz Bahn gebrochen. Das oben angedeutete Problem läuft darauf hinaus, den verwandelbaren Antheil einer Energieform, die freie Energie, wie sie v. Helmholtz nennt, in ihrem Verhältnisse zu der Gesammtenergie festzustellen.

Der Zustand eines Systemes sei bedingt durch die absolute Temperatur T und beliebig viele von der Temperatur unabhängige Parameter p_a. Dann ist bei einer beliebigen Zustandsänderung die dem Systeme zugeführte Wärmemenge gegeben durch den Ausdruck:

$$\frac{1}{\alpha}\, dQ = \frac{\partial U}{\partial T}\, dT + \sum_a^\infty \left(\frac{\partial U}{\partial p_a} + P_a\right) dp_a$$

wenn U die gesammte innere Energie, $P_a\, dp_a$ die zu erzielende, frei verwandelbare Arbeit bezeichnet. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik lehrt des weiteren, dass, wenn das System einen umkehrbaren Kreisprocess durchläuft:

$$\int \frac{dQ}{T}\, dT = o$$

sein muss, was nur dann der Fall sein kann, wenn es eine eindeutige Function der Temperatur und der Parameter p_a giebt, die die Bedingung erfüllt:

$$\frac{dQ}{T} = dS = \frac{\partial S}{\partial T}\, dT + \sum_a^\infty \frac{\partial S}{\partial p_a}\, dp_a$$

also:

$$\frac{1}{\alpha}\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T};\quad \frac{1}{\alpha}\frac{\partial S}{\partial p_a} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial p_a} + P_a\right)$$

Daraus ergiebt sich zunächst:

$$P_a = \frac{1}{\alpha}\, T\, \frac{\partial S}{\partial p_a} - \frac{\partial U}{\partial p_a} = \frac{\partial\,.}{\partial p_a}\left\{\frac{TS}{\alpha} - U\right\}$$

und weiter durch Differentiation der obigen Gleichungen nach T beziehlich nach p_a:

$$\frac{1}{\alpha}\frac{\partial^2 S}{\partial T\,\partial p_a} = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T\,\partial p_a} = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T\,\partial p_a} + \frac{1}{T}\frac{\partial P_a}{\partial T} - \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial p_a} + P_a\right)$$

woraus folgt:

$$T\frac{\partial P_a}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial p_a} + P_a$$

Wir setzen nunmehr:

$$\mathfrak{F} = U - \frac{1}{\alpha}\,T\,S$$

wobei zu bemerken ist, dass sowohl U als S, die nur durch ihre Differentialquotienten gegeben sind, noch je eine additive Constante enthalten. Dann ist nach unserer obigen Formel:

$$P_a = -\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial p_a}$$

$\mathfrak{F}$ ist mithin die potentielle Energie der frei verwandelbaren Arbeit.

Ferner erhalten wir:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} - \frac{1}{\alpha}\,S - \frac{1}{\alpha}\,T\,\frac{\partial S}{\partial T}$$

also da:

$$\frac{1}{\alpha}\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}$$

ist:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} = -\frac{1}{\alpha}\,S$$

und:

$$U = \mathfrak{F} - T\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}$$

d. h. es ist möglich, sowohl die Entropie als die Gesammtenergie mit Hilfe der freien Energie $\mathfrak{F}$ auszudrücken. In dieser Formel ist, wie unmittelbar einleuchtet, der früher erörterte Satz von v. Helmholtz enthalten, wenn man die elektromotorische Kraft als durch die freie Energie normiert betrachtet.

Da wir ferner haben:

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{\alpha}\,T\,\frac{\partial S}{\partial T} = -\,T\,\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial T^2}$$

so sind auch Entropie, Gesammtenergie und freie Energie durch eine Differentialgleichung miteinander verknüpft.

Diese Deductionen von v. Helmholtz bilden die Grundlage für weitere elektrochemische Schlüsse von dem größten Interesse.

Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft eines Elementes von dem Drucke. Da die elektromotorische Kraft einer beliebigen Combination durch die Differenz der freien Energien gegeben ist, die den an den beiden Elektroden, sowie an der Grenzfläche der beiden Elektrolyten eintretenden chemischen oder physikalischen Veränderungen entsprechen, so können wir setzen:

$$E = (U_1 - U_2 - \frac{1}{\alpha} TS_1 + \frac{1}{\alpha} TS_2) + p\,(v_1 - v_2)$$

wenn wir zugleich die den etwaigen Volumveränderungen entsprechende Arbeit berücksichtigen. Differentiieren wir diesen Ausdruck nach p, so erhalten wir:

$$\frac{\partial E}{\partial p} = \frac{\partial\,(U_1 - U_2 - \frac{1}{\alpha} TS_1 + \frac{1}{\alpha} TS_2)}{\partial p} + (v_1 - v_2) + p \frac{\partial\,(v_1 - v_2)}{d p}$$

Nun ist aber:

$$\frac{\partial\,(U - \frac{1}{\alpha} TS)}{\partial p} = \frac{\partial U}{\partial p} - \frac{1}{\alpha} T \frac{\partial S}{\partial p}$$

und da:

$$\frac{1}{\alpha} dS = \frac{1}{\alpha} \frac{dQ}{T} = \frac{dU + p dv}{T}$$

also:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial S}{\partial p} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial p} + p \frac{\partial v}{\partial p} \right)$$

ist, so erhalten wir:

$$\frac{\partial E}{\partial p} = v_1 - v_2$$

Sind also die chemischen Veränderungen in der Kette von einer Volumvergrößerung begleitet, ist also $v_2 > v_1$, so muss $\frac{\partial E}{\partial p} < o$ sein, die elektromotorische Kraft der Kette muss dann also mit steigendem Drucke sinken.

Bedingen umgekehrt die chemischen Reactionen in der Kette eine Volumverringerung, so muss die elektromotorische Kraft mit steigendem Drucke steigen. Dieser zuerst von Duhem abgeleitete Satz ist von Gilbault experimentell bestätigt worden. Derselbe fand für die einer Druckänderung von 100 Atmosphären entsprechende Zunahme der elektromotorischen Kraft in $\frac{1}{10000}$ Volt:

	berechnet	gefunden
Daniell'sches Element		
20% Zn SO_4	+ 5·17	+ 5
27·5% Zn SO_4	+ 2·20	+ 2
Element von Warren de la Rue		
1% Zn Cl_2	+ 6·62	+ 7
40% „ „	— 5·04	— 5
Plantè's Accumulator		
8·80% H_2 SO_4	— 12·7	— 12
Bunsen's Element	— 383	— 405

Concentrationsströme. Theorie von v. Helmholtz. Die von v. Helmholtz angegebenen Calomelelemente sind im stromlosen Zustande

oder wenn sie von nur sehr schwachen Strömen durchflossen werden, vollkommen polarisationsfrei, so dass die Vorgänge in denselben als reversibel betrachtet werden können. Der chemische Vorgang besteht in der Auflösung einer bestimmten Menge Zink als Zinkchlorid, während gleichzeitig eine äquivalente Menge Calomel reduciert wird. Verwendet man nun in den Elementen verschieden concentrierte Lösungen von Zinkchlorid, so beobachtet man eine Änderung der elektromotorischen Kraft. Es muss also die der Auflösung des Zink entsprechende freie Energie von der Concentration der Lösung abhängen. Die nachfolgenden theoretischen Betrachtungen von v. Helmholtz geben über den Grund dieser Erscheinung vollkommen Rechenschaft.

Wir betrachten eine Lösung, in der w Gewichtstheile Wasser, s Gewichtstheile Salz enthalten sind; die Concentration $\frac{w}{s}$ möge durch h bezeichnet werden. Will man die Bestandtheile der Lösung von einander trennen, so ist dazu ein bestimmter Arbeitsaufwand nöthig, der eine Function von h sein wird. Wir wollen denselben mit F_h für die Masseneinheit bezeichnen, so dass wir erhalten:

$$F = (w + s)\, F_h = s\,(1 + h)\, F_h$$

Ändert sich die Menge des Wassers, während die des Salzes constant bleibt, so wird:

$$\frac{\partial F}{\partial w} = s \frac{\partial}{\partial h} \left\{ (1 + h)\, F_h \right\} \frac{\partial h}{\partial w} = \frac{\partial}{\partial h} \left\{ (1 + h)\, F_h \right\}$$

die Arbeit geben, die bei der Überführung der Gewichtseinheit Wasser aus reinem Wasser in die Lösung von der Concentration h zu leisten ist. Denken wir uns nun, die besagte Concentrationsänderung würde durch Verdunstung bewirkt, so ist, wenn p den Dampfdruck, v das specifische Volum bezeichnet:

$$\frac{\partial F}{\partial w} = -\int_{h=\infty}^{h=h} p\, dv$$

Es sei für reines Wasser, also für $h = \infty$:

$$p = P, \quad v = V$$

so können wir drei Stadien bei der betrachteten Concentrationsänderung unterscheiden:

a) Man lasse die Wassermenge dw aus reinem Wasser verdunsten, so ist der dazu nöthige Arbeitsaufwand:

$$P\, V\, dw$$

b) Der Dampf werde von dem Wasser getrennt und solange ausgedehnt, bis er das specifische Volum v_h des aus der Lösung entwickelten gesättigten Wasserdampfes hat. Dabei ist die Arbeit:

$$dw \int_{V}^{v_h} p\, dv$$

zu leisten.

c) Der Dampf werde in Berührung mit der Lösung unter dem constanten Drucke p_h comprimiert, dabei wird die Arbeit:

$$- p_h v_h dw$$

geleistet.

In Summe erhalten wir also:

$$\frac{\partial F}{\partial w} = - P V - \int_V^{v_h} p\, dv + p_h v_h$$

oder wenn wir partiell integrieren:

$$\frac{\partial F}{\partial w} = \int_P^{p_h} v\, dp = - \int_h^{\infty} v \frac{\partial p}{\partial h} dh = \frac{\partial}{\partial h} \left\{ (1 + h) F_h \right\}$$

Differentiieren wir diese Gleichung nach h, was möglich ist, da p und v, sowie $\frac{\partial F}{\partial w}$ nur von h abhängen, so erhalten wir:

$$\frac{\partial^2}{\partial h^2} \left\{ (1 + h) F_h \right\} = v_h \frac{\partial p}{\partial h}$$

Durch partielle Differentiation unserer früheren Gleichung nach s erhalten wir:

$$\frac{\partial F}{\partial s} = (1 + h) F_h + s \frac{\partial}{\partial h} \left\{ (1 + h) F_h \right\} \frac{\partial h}{\partial s}$$

$$= (1 + h) F_h - h \frac{\partial}{\partial h} \left\{ (1 + h) F_h \right\}$$

da $\frac{\partial h}{\partial s} = - \frac{w}{s^2}$ ist.

Es fließe nun ein Strom von der Intensität J durch das Calomelelement, und zwar möge durch die Stromeinheit während t Secunden die Menge q des Salzes in die Lösung eingeführt werden, so ist der infolge der Auflösung des Salzes disponible Energievorrath:

$$\frac{\partial F}{\partial s} J q t = J q t \left[(1 + h) F_h - h \frac{\partial}{\partial h} \left\{ (1 + h) F_h \right\} \right] = - A J t$$

wo:

$$- A = q \left[(1 + h) F_h - h \frac{\partial}{\partial h} \left\{ (1 + h) F_h \right\} \right]$$

nichts anderes als eine Potentialdifferenz sein kann. Nach unseren früheren Gleichungen erhalten wir nun aber:

$$\frac{\partial A}{\partial h} = q h \frac{\partial^2}{\partial h^2} \left\{ (1 + h) F_h \right\} = q h v_h \frac{\partial p}{\partial h}$$

wenn wir den das Metall auflösenden Strom als positiv bezeichnen. Die Integration dieser Gleichung ergiebt:

$$A_1 - A_0 = q \int_0^1 h v \frac{\partial p}{\partial h} dh$$

Zwischen zwei verschieden concentrierten Lösungen ein und desselben Salzes muss also, wie übrigens die schon früher auseinandergesetzten

Rechnungen von Planck ergeben hatten, eine Potentialdifferenz von der soeben berechneten Größe bestehen. Es ist in der That durch die Versuche von James Moser die Existenz dieser Concentrationsströme ganz allgemein erwiesen worden.

Der soeben abgeleiteten Formel kann man nun eine andere Gestalt geben. Setzen wir voraus, der gesättigte Dampf gehorche dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze, so erhalten wir:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{p v}{T}$$

wenn sich P_0, V_0, T_0 auf reines Wasser, p, v, T dagegen auf die Salzlösung beziehen. Setzen wir den sich hieraus ergebenden Wert von v in die obige Formel ein, so erhalten wir:

$$A_1 - A_0 = \frac{T q P_0 V_0}{T_0} \int_0^1 h \frac{\partial \log. p}{\partial h} d h$$

Um diese Formel mit der Erfahrung vergleichen zu können, müssen wir das Gesetz für die Abhängigkeit der Dampfspannung von der Concentration der Lösung kennen. In erster Annäherung könnte man das Wüllner'sche Gesetz anwenden, demzufolge die Erniedrigung der Dampfspannung der Concentration der Lösung direct proportional ist, also:

$$P_0 - p = \frac{b}{h} P_0$$

Daraus ergiebt sich:

$$A_1 - A_0 = \frac{T P_0 V_0}{T_0} q b \log. \frac{h_1 - b}{h_0 - b}$$

Allein diese Formel trifft nur für sehr verdünnte Lösungen zu. Für concentriertere Lösungen kann man nach den Beobachtungen von James Moser mit großer Annäherung setzen:

$$P - p = \frac{a}{h} + \frac{b}{h^2}$$

oder:

$$p = b \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{h} \right) \left(\frac{1}{\beta} - \frac{1}{h} \right)$$

Daraus ergiebt sich:

$$A_1 - A_0 = \frac{q P_0 V_0 T}{T_0} \left\{ \beta \log. \frac{h_1 - \beta}{h_0 - \beta} - \alpha \log. \frac{h_1 - \alpha}{h_0 - \alpha} \right\}$$

Eine vollständige Berechnung für das Concentrationsgefälle:

$$h = 0{\cdot}8 \text{ und } h = 9{\cdot}1992$$

der Lösungen von Zinkchlorid ergab:

$$A_1 - A_0 = 0{\cdot}11579$$

während der fast identische Wert:

0·11541

gefunden wurde.

Theorie von Nernst. Wir müssen nun noch einen Schritt weitergehen. Wenn auch die Theorie von v. Helmholtz das Bestehen einer Potentialdifferenz zwischen zwei verschieden concentrierten Lösungen ein und desselben Salzes verständlich macht und die Größe derselben vorauszubestimmen gestattet, so lehrt sie doch nichts über die Mechanik des Zustandekommens derselben. Für die Lösung dieser Frage hat nun wieder die Theorie der elektrolytischen Dissociation unschätzbare Dienste geleistet. Nach Nernst kann man sich im Lichte dieser Theorie die Vorgänge folgendermaßen vorstellen.

Um die Elektricitätsmenge $+\varepsilon'$ von dem Pontential P_1 auf das Potential P_2 zu bringen, ist die Arbeitsleistung:

$$\varepsilon' (P_2 - P_1)$$

nöthig, und ebenso, um die Elektricitätsmenge $-\varepsilon''$ von dem Potential P_2 auf das Potential P_1 zu bringen, die Arbeitsgröße:

$$-\varepsilon'' (P_1 - P_2)$$

Die Summe dieser beiden Arbeitsleistungen beträgt:

$$(\varepsilon' + \varepsilon'') (P_2 - P_1)$$

Nun ist aber in einer elektrolytischen Flüssigkeit der Transport von Elektricität nicht denkbar ohne den gleichzeitigen Transport von Materie. Wenn es also gelingt, die Arbeit zu berechnen, die bei dem Transporte der Massen geleistet wird, welche die Elektricitätsmenge:

$$\varepsilon' + \varepsilon'' = 1$$

mit sich führen, so erhalten wir die elektromotorische Kraft zwischen den beiden verschieden concentrierten Lösungen.

Bezeichnen wir wieder mit u die Beweglichkeit des Kation, mit v die des Anion, so können wir uns vorstellen, dass ein Strom von der Intensität i in der Weise geleitet wird, dass $i \frac{u}{u+v}$ als positive, dagegen $i \frac{v}{u+v}$ als negative Elektricität wandert.

Es ist also:

$$\varepsilon' = \frac{u}{u+v} \text{ und } \varepsilon'' = \frac{v}{u+v}$$

Wir denken uns die Lösung so verdünnt, dass der aufgelöste Elektrolyt als vollkommen dissociiert betrachtet werden kann und die Gasgesetze giltig sind. Bezeichnen wir den osmotischen Druck an den Elektroden mit p_1 beziehlich mit p_2, so kommt die Masse mit der Elektricitätsmenge $+\varepsilon'$ aus dem Drucke p_1 unter den Druck p_2, und die mit der Elektricitätsmenge $-\varepsilon''$ aus dem Drucke p_2 unter den Druck p_1. Die entsprechenden Arbeitsleistungen sind:

$$\frac{u}{u+v} \int_{p_1}^{p_2} V\,dp \text{ beziehlich } \frac{v}{u+v} \int_{p_2}^{p_1} V\,dp$$

wenn V das Volum bezeichnet, welche die der Elektricitätsmenge ± 1 entsprechende Menge des Anion oder Kation unter dem Drucke p einnimmt.

Wir setzen nun:

$$p V = p_0$$

wo p_0 den osmotischen Druck in einer Lösung angiebt von der Concentration, dass die der Elektricitätsmenge ± 1 entsprechende Ionenmenge das Volum 1 einnimmt. Setzen wir diese Werte ein und führen wir die Integration aus, so wird:

$$P_1 - P_2 = \frac{u - v}{u + v} p_0 \log. \frac{p_1}{p_2}$$

Also für:

$$u > v \text{ und } p_1 > p_2 \text{ ist } P_1 - P_2 > o.$$

Der Wert von p_0 lässt sich auf Grund der folgenden Überlegungen berechnen. Beträgt derselbe für $T = 273 : p'_0$, so ist für T^o:

$$p_0 = \frac{p'_0 \, T}{273}$$

Eine Grammmolekel übt bei 0° und einer Raumerfüllung von einem Cubikcentimeter den Druck:

$$p = 22350 \text{ Atm.} = 22350 \times 1033 \times 981 \text{ abs. Einh.}$$

aus. Beträgt nun die mit jeder Valenzstelle des Ion wandernde Elektricitätsmenge $\varepsilon_0 = 96540$ Coul., die Wertigkeit des Ion hingegen „n", so ergiebt sich:

$$p_0' = \frac{p}{n \, \varepsilon_0}$$

und mithin:

$$p_0 = \frac{p \, T}{273 \, . \, n \, . \, \varepsilon_0} = \frac{T}{n} \, 0{\cdot}860 \times 10^3 \text{ abs. Einh.}$$

und mithin:

$$P_1 - P_2 = \frac{0{\cdot}860 \; T}{n} \; \frac{u - v}{u + v} \log. \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4} \text{ Volt.}$$

Will man sich die unbequeme Rechnung mit den natürlichen Logarithmen ersparen, so kann man dieselbe auf briggische reducieren, indem man den Zahlenfactor mit 0·4343 dividiert. Es ergiebt sich dann:

$$P_1 - P_2 = 0{\cdot}000198 \; \frac{T}{n} \log._{10} \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt.}$$

$$= 0{\cdot}0002 \; \frac{T}{n} \log._{10} \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt.}$$

Für $p_2 = o$ wird:

$$P_1 - P_2 = \infty$$

gegen reines Wasser sollte also jeder Elektrolyt eine unendlich große Potentialdifferenz haben. Der Fall $p_2 = o$ kann aber nie eintreten, da das Wasser gleichfalls in seine Ionen zerfällt, so dass p_2 jedenfalls endliche, wenn auch sehr kleine Werte hat.

Nernst wendete diese Formel zunächst auf Flüssigkeitsketten an. Denken wir uns eine Kette aufgebaut nach dem Schema:

$$p_1\,u_1\,v_1 \mid p_2\,u_1\,v_1 \mid p_2\,u_2\,v_2 \mid p_1\,u_2\,v_2 \mid p_1\,u_1\,v_1$$
$$0{\cdot}1\;K\,Cl \mid 0{\cdot}01\;K\,Cl \mid 0{\cdot}01\;H\,Cl \mid 0{\cdot}1\;H\,Cl \mid 0{\cdot}1\;K\,Cl$$

so haben wir vier Potentialsprünge zu unterscheiden:

$$p_1\,u_1\,v_1 \mid p_2\,u_1\,v_1 + p_2\,u_1\,v_1 \mid p_2\,u_2\,v_2 + p_2\,u_2\,v_2 \mid p_1\,u_2\,v_2$$
$$+ p_1\,u_2\,v_2 \mid p_1\,u_1\,v_1$$

Nun ist aber offenbar:

$$p_2\,u_1\,v_1 \mid p_2\,u_2\,v_2 + p_1\,u_2\,v_2 \mid p_1\,u_1\,v_1 = o$$

es bleibt also nur der Concentrationsstrom übrig. Wir erhalten für die elektromotorische Kraft dieser Combination:

$$E_1 - E_2 = \frac{0{\cdot}860\,T}{n}\left\{\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}\right\}\log.\frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4}\ \text{Volt.}$$

wo n für unseren Fall gleich 1 zu setzen ist. Ist also:

$$\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} > \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} \text{ und } p_1 > p_2$$

so ist auch $E_1 - E_2 > o$, dann fließt also der Strom von links nach rechts. Hervorgehoben muss werden, dass die elektromotorische Kraft **nur von dem Verhältnisse der osmotischen Drucke, also auch der Concentrationen abhängt.**

Nernst hat eine Reihe derartiger Combinationen untersucht und die Resultate mit den nach seiner Theorie berechneten verglichen. Für die Berechnung benützte er die von Kohlrausch angegebenen Werte:

	K	NH_4	Na	Li	Ag	H	
u . . .	52	50	32	24	42	272	
	Cl	Br	J	NO_3	ClO_3	$C_2H_3O_2$	OH
v . . .	54	55	55	48	43	26	143

Es ergab sich:

	E (Volt)	$\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}$	$\frac{E}{\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}}$
K Cl | Na Cl . . .	+ 0·011	+ 0·237	0·0469
„ „ | Li Cl	+ 0·0183	+ 0·366	0·0500
„ „ | NH_4 Cl . .	+ 0·0004	+ 0·019	0·0211
NH_4 Cl | Na Cl . . .	+ 0·0098	+ 0·218	0·0450
K Cl | H Cl . . .	— 0·0357	— 0·688	0·0519
„ „ | HNO_3 . . .	— 0·0378	— 0·719	0·0526
„ „ | $HSO_3C_9H_{11}$	— 0·0469	— 0·902	0·0520

Dem Vorzeichen nach stimmen die beobachteten elektromotorischen Kräfte mit der Theorie überein; allein die in der letzten Columne verzeichneten Daten, die der Theorie nach constant sein sollten, weichen zumtheil bedeutend von einander ab. Der Grund für diese Abweichungen bei den Salzen liegt, wie Nernst mit vollem Rechte hervorgehoben hat, darin, dass bei den nahezu gleichen Werten für die Beweglichkeiten der Ionen Versuchsfehler besonders schwer ins Gewicht fallen. Bei dem Vergleiche von Salzen und Säuren, wo den Kationen erheblich verschiedene Beweglichkeiten zukommen, bewährt sich die Formel vortrefflich.

Für die Silbersalze hat **Nernst** in Gemeinschaft mit **Loeb** die Überführungszahlen für verdünnte Lösungen direct gemessen. Setzt man:

$$\frac{u - v}{u + v} = 1 - 2\,n$$

ein, so wird:

$$E = 1{\cdot}720\ T\ (n_2 - n_1)\ \log.\ \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4}\ \text{Volt.}$$

Nernst erhielt bei dem Vergleiche dieser Formel mit der Erfahrung:

	E (Volt)	$2\,(n_2 - n_1)$	$\frac{E}{2\,(n_2 - n_1)}$
$Ag\,Cl\,O_3$ | $Ag\,N\,O_3$ . . .	+ 0·0026	+ 0·044	0·0591
„ „ | $Ag\,Cl\,O_4$ . .	+ 0·0016	+ 0·022	0·0727
„ „ | $Ag\,S\,O_3\,C_9\,H_{11}$	— 0·0214	— 0·436	0·0491
„ „ | $Ag\,S\,O_3\,C_6\,H_5$	— 0·0146	— 0·318	0·0460

Auch hier sind die Abweichungen in der letzten Columne für die beiden Salzcombinationen mit nahezu gleichen Überführungszahlen groß, während für die zuletzt angeführten Salze, deren Überführungszahlen stärker von einander differieren, die Theorie vollständig bestätigt erscheint.

Diese Betrachtungen nimmt nun **Nernst** zur Basis seiner Theorie der Concentrationsströme.

Es sind nach ihm zweierlei Typen von Concentrationsketten zu unterscheiden, je nachdem die Elektroden in Bezug auf das Kation oder in Bezug auf das Anion reversibel sind. Tauchen wir z. B. eine Silberplatte in eine Silberlösung, so kann die Elektricität von der Platte in die Lösung nur unter gleichzeitiger Auflösung von Silber eintreten, und die bei der Ablösung der der Elektricitätsmenge 1 entsprechenden Silbermenge von der Platte zu leistende Arbeit giebt die Potentialdifferenz zwischen der Platte und der Lösung. Diese Arbeit beträgt offenbar:

$$d\,E = -\,V\,d\,p$$

wenn p den osmotischen Druck der Silberionen in der Lösung bezeichnet. Setzen wir wieder:

$$p\,V = p_0$$

so ergiebt sich:

$$d\,E = -\,p_0\,\frac{d\,p}{p}\ \text{und}\ E = A - p_0\ \log.\ p$$

Setzen wir ferner:

$$A = p_0 \log P$$

so wird:

$$E = p_0\ \log.\ \frac{P}{p} = 0{\cdot}860\ \frac{T}{n}\ \log.\ \frac{P}{p} \times 10^{-4}\ \text{Volt.}$$

P, das offenbar nur von der chemischen Natur des betreffenden Metalles abhängt, ist eine Größe von den Dimensionen eines Druckes. **Nernst** nennt dieselbe die **Lösungstension des Metalles**. Unsere obige Formel lehrt demnach, dass die Potentialdifferenz an einer in Bezug auf

das Kation reversiblen Elektrode um so größer ist, je größer die Lösungstension des Metalles und je kleiner der osmotische Druck der Kationen in der die Elektrode bespülenden Lösung ist. Die chemische Natur des in der Lösung enthaltenen Anion ist für die Potentialdifferenz ganz ohne Belang. Es muss sich daher bei Anwendung genügend verdünnter Lösungen, bei denen Unterschiede des Dissociationsgrades nicht mehr in Betracht kommen, für ein Metall dieselbe Potentialdifferenz ergeben, welches Salz desselben auch immer die damit in Berührung befindliche Lösung enthält.

Diese Folgerung der Theorie ist durch Neumann bestätigt worden. Derselbe fand z. B. bei 25° C. und unter Anwendung normaler Lösungen:

Cu | Cu SO_4 . . .	= − 0·585 Volt	Zn | Zn SO_4 . . .	= + 0·524 Volt
Cu | Cu $(C_2H_3O_2)_2$	= − 0·580 „	Zn | Zn Cl_2 . . .	= + 0·503 „
		Zn | Zn $(C_2H_3O_2)_2$	= + 0·522 „
Cd | Cd Cl_2 . .	= − 0·174 Volt	Pb | Pb $(C_2H_3O_2)_2$	= − 0·079 Volt
Cd | Cd SO_4 . .	= − 0·162 „	Pb | Pb Cl_2 . . .	= − 0·095 „

Eine mit Wasserstoff gesättigte Platin- oder Palladiumelektrode in Berührung mit einer verdünnten Säure kann gleichfalls als eine in Bezug auf das Kation reversible Elektrode betrachtet werden. Es muss sich daher für starke Säuren, die gleich stark dissociiert sind, in deren Lösungen mithin die Wasserstoffionen dieselbe Concentration haben, auch dieselbe Potentialdifferenz ergeben. Neumann fand in der That:

H | H_2SO_4 . . . . . . = − 0·238 Volt
H | H Cl . . . . = − 0·249 „

Die chemische Natur des als Wasserstoffträger benützten Metalles kann nach dieser Auffassung der Dinge von keinem wesentlichen Einflusse auf die Potentialdifferenz sein. Das ist auch nach den Beobachtungen von Neumann der Fall: mit Wasserstoff gesättigte Palladiumplatten geben sehr angenähert dieselbe Potentialdifferenz wie die mit Wasserstoff gesättigten Platinplatten.

Zwischen starken und schwachen Säuren muss sich in diesem Falle der Unterschied geltend machen, dass die letzteren eine größere Potentialdifferenz zeigen, da die Concentration der Wasserstoffionen in ihnen eine kleinere ist. Es ergab sich dementsprechend:

H | $C_2H_4O_2$ . . . . . = − 0·150 Volt.

Es lässt sich mit Hilfe der Nernst'schen Formel die Lösungstension bei Berührung mit einer normalen Lösung seiner Salze für jedes Metall berechnen. Für 17° C. erhielt Neumann:

Zink	= $2·7 \times 10^{19}$ Atm.
Cadmium	= $7·4 \times 10^{6}$ „
Thallium	= $2·1 \times 10^{3}$ „
Eisen	= $3·2 \times 10^{4}$ „
Cobalt	= $5·2 \times 10^{0}$ „

Nickel	$= 3{\cdot}5 \times 10^{0}$	Atm.
Blei	$= 3{\cdot}1 \times 10^{-3}$	„
Kupfer	$= 1{\cdot}3 \times 10^{-19}$	„
Quecksilber . . .	$= 3{\cdot}1 \times 10^{-16}$	„
Silber	$= 6{\cdot}4 \times 10^{-17}$	„
Palladium	$= 4{\cdot}0 \times 10^{-36}$	„

Die nach der Größe ihrer Lösungstension geordneten Metalle repräsentieren die wahre Spannungsreihe derselben. Besonders bemerkenswert ist die Schärfe, mit der sich die das Wasser zersetzenden Metalle durch die hohen Werte ihrer Lösungstension von denen trennen, die das Wasser nicht zu zerlegen imstande sind.

Über die Abhängigkeit der Lösungstension der Metalle sowohl von der Temperatur als von der chemischen Natur des Lösungsmittels ist noch wenig bekannt. Dass ein Einfluss des Lösungsmittels besteht, haben die Versuche von Jones wahrscheinlich gemacht.

Denken wir uns zwei Silberelektroden, von denen die eine in eine wässrige, die andere in eine gleich concentrierte alkoholische Lösung von Silbernitrat getaucht ist, gegen einander geschaltet, so sollte — gleiche Lösungstension des Silbers in beiden Lösungen vorausgesetzt — die Potentialdifferenz zwischen dem Silber und der alkoholischen Lösung die größere sein, da daselbst die Kationen infolge der schwächeren Dissociation einen geringeren osmotischen Druck ausüben, es sollten sich daher Silberionen aus der wässrigen Lösung ausscheiden. Die Messungen von Jones ergaben dagegen, dass die alkoholische Lösung stets positiv gegen die wässrige ist, und zwar ist die Potentialdifferenz eine um so größere, je geringer die Concentration der Lösungen ist. So ergab sich:

Concentration der wässrigen und der alkoholischen Lösung	Π
0·1 norm.	0·0956 Volt
0·05 „	0·1055 „
0·01 „	0·1185 „
0·005 „	0·1274 „
0·001 „	0·1309 „

Es scheiden sich demnach Silberionen aus der alkoholischen Lösung aus, und damit das trotz des geringeren osmotischen Druckes der Silberionen daselbst eintreten kann, muss die Lösungstension des Silbers in der wässrigen Lösung größer sein als in der alkoholischen.

Die Potentialdifferenz zwischen dem Silber und der alkoholischen Silbernitratlösung betrage:

$$\Pi_1 = p_0 \log. \frac{P_1}{p_1}$$

für die wässrige Lösung hingegen:

$$\Pi_2 = p_0 \log. \frac{P_2}{p_2}$$

Die gemessene elektromotorische Kraft war:

$$\Pi_2 - \Pi_1 = p_0 \left\{ \log. \frac{p_1}{P_1} - \log. \frac{p_2}{P_2} \right\}$$

$$= 0{\cdot}860\ T \left\{ \log. \frac{p_1}{P_1} - \log. \frac{p_2}{P_2} \right\} 10^{-4}\ \text{Volt.}$$

mithin:

$$\log. \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Pi_1 - \Pi_2}{0{\cdot}860\ T \times 10^{-4}} + \log. \frac{p_1}{p_2}$$

Unter Benützung der von Völlmer für die Leitfähigkeit alkoholischer Silbernitratlösungen gefundenen Werte ergiebt sich für die Concentration 0·025 und 0·0025:

$$\frac{P_1}{P_2} = 0{\cdot}021 \text{ beziehlich } 0{\cdot}024$$

d. h. die Lösungstension des Silbers in Alkohol ist 42 beziehlich 48mal geringer als in Wasser. Vorausgesetzt bei dieser Rechnung ist, dass die Trennungsfläche zwischen der wässrigen und der alkoholischen Lösung nicht Sitz einer elektromotorischen Kraft sei, eine Voraussetzung, die nicht vollkommen zutreffen wird.

Taucht man eine Silberplatte in geschmolzenes Silberchlorid oder schichtet man Calomel über eine Quecksilberelektrode, so erhält man eine in Bezug auf das Anion reversible Elektrode, denn die Metallionen können sich wegen der Unlöslichkeit der genannten Chlorverbindungen an dem Transporte der Elektricität nicht betheiligen. Für die elektromotorische Kraft einer derartigen Elektrode ergiebt sich:

$$E' = 0{\cdot}860 \frac{T}{n} \log. \frac{p}{P'} \times 10^{-4}\ \text{Volt.}$$

Streng genommen ist keine Verbindung absolut unlöslich, und man könnte daher den Einwand erheben, dass eigentlich auch die zuletzt charakterisierten Elektroden in Bezug auf das Kation reversibel sind. Goodwin hat nachgewiesen, dass an den Resultaten der Theorie auch bei Annahme dieses Standpunktes nichts geändert wird.

Betrachten wir z. B. ein Calomelelement. Der osmotische Druck der Zinkionen in der Zinkchloridlösung sei p_1, der der Quecksilberionen an der Quecksilberelektrode p', die Lösungstension des Zink beziehlich des Quecksilbers seien P_1 beziehlich P_1' und die Wertigkeiten der beiden Metalle n_1 beziehlich n'. Nach der Theorie von Nernst müsste dann die elektromotorische Kraft des Calomelelementes betragen:

$$E = 0{\cdot}860\ T \left\{ \frac{1}{n_1} \log. \frac{P_1}{p_1} - \frac{1}{n'} \log. \frac{P_1'}{p'} \right\} 10^{-4}\ \text{Volt}$$

Die Gleichung ist keiner experimentellen Prüfung zugänglich, da sowohl P_1 als P_1' unbekannt ist. Schaltet man dagegen zwei derartige, mit verschieden concentrierten Zinkchloridlösungen beschickte Elemente gegen einander, so erhält man, da in den Elementen auch verschiedene

Mengen von Calomel gelöst sein müssen, für die elektromotorische Kraft dieser Combination:

$$E = 0{\cdot}860\ T \left\{ \frac{1}{n_1} \log. \frac{p_1}{p_2} + \frac{1}{n'} \log. \frac{p''}{p'} \right\} 10^{-4}\ \text{Volt}.$$

Das Verhältnis $\frac{p_1}{p_2}$ ist aus dem Leitvermögen der Zinkchloridlösungen zu berechnen, während p'' und p' mit Hilfe der Nernst'schen Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung zu ermitteln sind. Die sehr kleine Menge von Calomel, welche in Lösung geht, können wir als vollkommen in ihre Ionen gespalten betrachten. Bezeichnen wir die Löslichkeit des Calomel in reinem Wasser mit s, so ergiebt sich demnach:

$$p'\ (p' + n\,p_1) = s^2$$

wenn wir annehmen, dass die gelöste Zinkverbindung n Anionen für ein Kation enthält. Da p' jedenfalls im Vergleiche zu $n\,p_1$ sehr klein ist, so können wir setzen:

$$p' = \frac{s^2}{n\,p_1}$$

und ebenso:

$$p'' = \frac{s^2}{n\,p_2}$$

so dass sich ergiebt:

$$\frac{p''}{p'} = \frac{p_1}{p_2}$$

Die Formel für die elektromotorische Kraft der beiden gegen einander geschalteten Elemente wird demnach:

$$E = 0{\cdot}860\ T \log. \frac{p_1}{p_2} \left\{ \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n'} \right\} 10^{-4}\ \text{Volt}.$$

Für das Calomelelement ist $n_1 = 2$ und $n' = 1$, ebenso für das Element von Warren de la Rue, wo sich n' auf Silber beziehen würde. Es folgt daraus, dass zwei gegen einander geschaltete Calomelelemente dieselbe elektromotorische Kraft haben müssen wie zwei gegen einander geschaltete Elemente von Warren de la Rue, wenn die angewendeten Zinkchloridlösungen von gleicher relativer Concentration sind. Goodwin fand dementsprechend:

$\frac{p_1}{p_2}$	$Zn\,Cl_2$ — $Hg\,Cl$	$Zn\,Cl_2$ — $Ag\,Cl$
$\frac{0{\cdot}2}{0{\cdot}02}$	0·0785 Volt	0·0765 Volt
$\frac{0{\cdot}1}{0{\cdot}01}$	0·0810 „	0·0779 „

Ebenso muss sich dieselbe elektromotorische Kraft ergeben, wenn man die Chloride durch die Bromide ersetzt:

$\frac{p_1}{p_2}$	Zn Br₂ — Hg Br	Zn Br₂ — Ag Br
$\frac{0{\cdot}2}{0{\cdot}02}$	0·0797 Volt	0·0793 Volt
$\frac{0{\cdot}1}{0{\cdot}01}$	0·0795 „	0·0802 „

Die Erfahrung hat also auch hier die Theorie von Nernst vollkommen bestätigt.

Kehren wir jedoch zur Theorie der Concentrationsketten zurück.

Für die elektromotorische Kraft einer Concentrationskette, deren Elektroden in Bezug auf das Kation reversibel sind, ergiebt sich nach den bisherigen Auseinandersetzungen:

$$E_1 = p_o \left\{ \log. \frac{P}{p_1} + \frac{u - v}{u + v} \log. \frac{p_1}{p_2} - \log. \frac{P}{p_2} \right\}$$
$$= p_o \frac{2\,v}{u + v} \log. \frac{p_2}{p_1}$$

Sind dagegen die Elektroden in Bezug auf das Anion reversibel, so erhalten wir:

$$E_2 = p_o \left\{ \log. \frac{p_1}{P} + \frac{u - v}{u + v} \log. \frac{p_1}{p_2} - \log. \frac{p_2}{P} \right\}$$
$$= p_o \frac{2\,u}{u + v} \log. \frac{p_1}{p_2}$$

Für die ersteren ist, wenn $p_1 > p_2$ ist, $E_1 < o$, der Strom fließt also von der verdünnten Lösung zu der concentrierten; eine theoretische Folgerung, die sich für die zahlreichen von J. Moser u. A. untersuchten Combinationen bestätigt hat.

Für die Elemente jedoch, deren Elektroden in Bezug auf das Anion reversibel sind, ist für $p_1 > p_2$ $E_2 > o$, hier fließt also der Strom von der concentrierteren Lösung zu der verdünnteren. Auch diese Folgerung der Theorie ist durch die Beobachtungen von Nernst und Negbaur bestätigt worden.

Bezeichnen wir die Concentration der angewendeten Lösungen, ausgedrückt in Grammäquivalenten für einen Liter, mit μ_1 beziehlich mit μ_2, so ist nach Nernst:

	μ_1	μ_2	E beobachtet	E berechnet
Chlorwasserstoff	0·105	0·0180	0·0710 V.	0·0717 V.
„	0·1	0·01	0·0926 „	0·0939 „
Bromwasserstoff	0·126	0·0132	0·0932 „	0·0917 „
Chlorkalium	0·125	0·0125	0·0532 „	0·0542 „
Chlorlithium	0·1	0·01	0·0354 „	0·0336 „
Chlornatrium	0·125	0·0125	0·0402 „	0·0408 „
Chlorammonium	0·1	0·01	0·0516 „	0·0531 „
Bromnatrium	0·125	0·0125	0·0417 „	0·0404 „

Bezeichnen wir das Verhältnis der Concentrationen $\frac{c_1}{c_2} = \frac{p_1}{p_2}$ mit k, so beträgt nach Negbaur:

	k	E berechnet	E beobachtet
Chlorwasserstoff	2	0·0286 V.	0·0272 V.
	10	0·0935 „	0·0926 „
	100	0·1880 „	0·1820 „
Chlorkalium	2	0·0166 „	0·0165 „
	10	0·0542 „	0·0535 „
	100	0·1070 „	0·1090 „
Chlorlithium	2	0·0105 „	0·0100 „
	10	0·0340 „	0·0345 „
	100	0·0663 „	0·0636 „

Für alle diese Combinationen, deren Elektroden aus mit Calomel überschichtetem Quecksilber bestanden, bestätigt sich die Theorie von Nernst vortrefflich.

Bezüglich der Combinationen des zweiten Typus lehrt die von Nernst abgeleitete Formel, dass die längs des Concentrationsgefälles wirksame elektromotorische Kraft gegeben ist durch den Ausdruck:

$$p_o \frac{u - v}{u + v} \log. \frac{p_1}{p_2}$$

während an den Elektroden die Kraft:

$$p_o \log. \frac{p_1}{p_2}$$

wirksam ist. Haben die Ionen des gelösten Elektrolyten die gleiche Beweglichkeit, so wird:

$$\frac{u - v}{u + v} = o$$

dann ist also die gesammte elektromotorische Kraft an den Elektroden localisiert. Ist die Beweglichkeit des Kation groß gegenüber der des Anion, so convergiert $\frac{u - v}{u + v}$ gegen $+ 1$, dann ist also die elektromotorische Kraft längs des Concentrationsgefälles ebenso groß wie an den Elektroden. Ist hingegen die Beweglichkeit des Anion groß gegenüber der des Kation, so convergiert $\frac{u - v}{u + v}$ gegen $- 1$, dann muss also die elektromotorische Kraft der Concentrationskette sehr klein sein. Das ist z. B. für Natriumhydroxyd der Fall.

Luft- und Vacuumelektroden. Theorie von Warburg. Die Concentrationsströme spielen eine wichtige Rolle bei einer Classe von Erscheinungen, wo man ihre Existenz kaum geahnt hätte.

Schon lange schrieb man die Inconstanz galvanischer Elemente selbst im offenen, also stromlosen Zustande dem Gehalte der elektrolytischen

Lösungen an atmosphärischer Luft zu. Warburg stellte kleine Elemente her, deren Elektroden aus den in den Salzlösungen enthaltenen Metallen bestanden, und zwar befand sich die eine Elektrode in einer sorgfältig ausgekochten, also nahezu luftfreien Flüssigkeit, während die zweite Elektrode von der lufthaltigen Lösung bespült war.

Es ließ sich stets eine gewisse Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden beobachten, trotzdem sie beide von gleich concentrierten Lösungen umgeben waren, und zwar verhielt sich die Vacuumelektrode stets anodisch gegen die Luftelektrode. Die mit der Zeit etwas veränderliche elektromotorische Kraft derartiger Elemente war gering und näherte sich der Null umsomehr, je größer die Concentration der angewendeten Lösungen war.

Besonders auffallend gestaltete sich die Erscheinung bei der Benützung von Quecksilberelektroden. Zwar waren auch hier die elektromotorischen Kräfte gering, solange es sich um die Lösungen von Chloriden handelte, dieselben nahmen aber in den Lösungen von Sulfaten relativ bedeutende Werte an. So fand Warburg für Lösungen, die 0·05 Grammäquivalente im Liter enthielten:

Quecksilber	in	Magnesiumsulfat	158
„	„	Natriumsulfat	86
„	„	Ammoniumsulfat	74
„	„	Kupfersulfat	82
„	„	Zinksulfat	76
„	„	Schwefelsäure	55

Warburg meint nun, man habe sich die Sache so vorzustellen, dass der Sauerstoff der in der elektrolytischen Lösung enthaltenen Luft das Quecksilber oxydiert, so dass relativ bedeutende Mengen desselben in Lösung gehen, während sich in der luftfreien Flüssigkeit nur minimale Spuren auflösen. Die Quecksilberlösung würde also an der Luftelektrode concentrierter sein als an der Vacuumelektrode, die erstere müsste sich daher kathodisch verhalten, was mit seinen Beobachtungen übereinstimmt. Diese Vorstellung erhält eine wesentliche Stütze durch die von Warburg gemachte Beobachtung, dass ein Viertel Liter neutraler 0·05 normaler Magnesiumsulfatlösung beim Schütteln mit reinem Quecksilber nach 58 Stunden 19 Cgr. Quecksilber gelöst enthielt. Hatte man die Bittersalzlösung vor dem Schütteln durch Auskochen thunlichst von Luft befreit, so gieng kein Quecksilber in Lösung.

Die vorgeschlagene Theorie erklärt in der That alle Erscheinungen in vollkommen befriedigender Weise. Dass bei Elementen, deren Elektroden aus dem in der Lösung enthaltenen Metalle bestehen, die Potentialdifferenz zwischen der Luft- und der Vacuumelektrode nur gering sein kann, ist unmittelbar verständlich. Gemäß der oben entwickelten Theorie sind nicht die absoluten, sondern nur die relativen Werte der Concentrationen für

die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden entscheidend. Die relativen Concentrationen werden aber angesichts der starken Concentration der die Elektroden bespülenden Lösungen gering sein, und zwar um so geringer, je concentrierter die Lösungen sind. Anders verhält es sich mit den Luftelementen, die aus Quecksilberelektroden und den Lösungen der Sulfate anderer Metalle bestehen, denn die Concentration der Quecksilberlösung an der Vacuumelektrode ist dann nahezu gleich Null, während an der Luftelektrode relativ bedeutende Quecksilbermengen in Lösung gehen, solange die elektrolytische Flüssigkeit keine Chlorionen enthält, denn in diesem Falle entsteht der schwer lösliche Calomel. Befremdend könnte es auf den ersten Blick erscheinen, dass die Schwefelsäure eine vergleichsweise geringe elektromotorische Kraft liefert, allein auch diese Schwierigkeit erledigt sich unschwer, wenn man bedenkt, dass auch luftfreie Schwefelsäure Quecksilber auflöst, während die luftfreien Salzlösungen so gut wie kein Quecksilber aufnehmen. Das Verhältnis der Concentrationen der Quecksilberlösungen an den beiden Elektroden wird also jedenfalls in Schwefelsäure kleiner sein als in Salzlösungen.

Bemerkenswert ist, dass auch mit den Edelmetallen, Silber und Platin, Luftelemente von relativ bedeutender elektromotorischer Kraft herstellbar sind, deren Capacitäten begreiflicherweise wegen der kleinen Metallmengen, die in Lösung gehen, gering sind. Daraus erklärt sich, wie Warburg hervorgehoben hat, möglicherweise das Zustandekommen der Gasketten, die im ersten Abschnitt bereits erwähnt wurden. Bringt man zwei Platinelektroden in luftfreie Schwefelsäure, so wird sich nach Warburg eine geringe und für beide Elektroden gleich große Metallmenge auflösen: das Auftreten einer Potentialdifferenz ist also nicht möglich. Beladet man die eine Elektrode mit Wasserstoff, so wird derselbe das Platin aus der entstandenen Lösung von Platinsulfat zum größten Theile ausfällen, die Lösung wird verdünnter, es muss mithin eine Potentialdifferenz auftreten, und zwar muss die mit Wasserstoff beladene Platte sich anodisch verhalten. Führt man hingegen Sauerstoff an die Elektrode, so wird derselbe die Auflösung des Platin erleichtern, die Lösung an der mit Gas beladenen Elektrode wird concentrierter, die letztere muss sich daher bei der nunmehr auftretenden Potentialdifferenz kathodisch verhalten.

Einige Beobachtungen von Markowsky sprechen sehr zugunsten dieser Theorie. Derselbe fand, wie wir bei einer früheren Gelegenheit gesehen haben, die Potentialdifferenzen:

$$Pt_H \mid H_2\,SO_4 \mid Pt = 0{\cdot}646 \text{ Volt}$$
$$Pt \mid H_2\,SO_4 \mid Pt_o = 0{\cdot}372 \text{ „}$$

Brachte er nun in die Schwefelsäure etwas Platinsulfat (1 gr auf 1 Liter Säure), so ergab sich:

$$Pt_H \mid H_2\,SO_4 + Pt\,(SO_4)_2 \mid Pt = 0{\cdot}804 \text{ Volt}$$
$$Pt \mid H_2\,SO_4 + Pt\,(SO_4)_2 \mid Pt_o = 0{\cdot}228 \text{ „}$$

und beim Hinzufügen von 6 Grammen des Salzes zu einem Liter der Säure:

$$Pt_H \mid H_2\,SO_4 + Pt\,(SO_4)_2 \mid Pt = 0{\cdot}946 \text{ Volt}$$
$$Pt \mid H_2\,SO_4 + Pt\,(SO_4)_2 \mid Pt_o = 0{\cdot}086 \text{ ,,}$$

Während also bei dem Zusatze von Platinsulfat die elektromotorische Kraft der mit Wasserstoff beladenen Platte bedeutend steigt, sinkt die der Sauerstoffplatte. Die Warburg'sche Theorie ließ diese Resultate voraussehen, denn angesichts der Reduction des Platinsulfates durch den Wasserstoff wird das Verhältnis der Concentrationen an den beiden Elektroden um so größer, je mehr Platinsulfat in der ursprünglichen Lösung vorhanden ist, während die durch den Sauerstoff in die Lösung übergeführte Platinmenge umsoweniger ins Gewicht fällt, je concentrierter die Lösung von Anfang an war.

In Übereinstimmung mit der Theorie von Warburg beobachtete endlich Markowsky, dass mit Kohlenelektroden keine Gasketten hergestellt werden können, da bei denselben eine Auflösung vollkommen ausgeschlossen ist.

Paschen hat sich im Anschlusse an Untersuchungen, auf die wir noch einmal zurückkommen werden, mit Luftelementen beschäftigt. Auch er fand in Übereinstimmung mit Warburg, dass sich die Luftelektrode stets kathodisch gegen die Vacuumelektrode verhält. Paschens Versuchsanordnung war besser als die Warburgs, daher differieren die absoluten Werte der Potentialdifferenzen, dem Sinne nach stimmen aber die Angaben beider Beobachter vollkommen untereinander überein. Es ist ferner Paschen gelungen, die Metallauflösungen, auf die Warburg zuerst mit voller Bestimmtheit hingewiesen hatte, in weiterem Umfange zu erweisen.

Lässt man einen Quecksilberstrahl schnell durch eine kleine Menge von Schwefelsäure fließen, so kann schon nach wenigen Minuten die aufgelöste Quecksilbermenge durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. Die Lösungen von Kochsalz und Bromnatrium bläuen bald einen eingehängten Streifen von Lacmuspapier, wenn ein Quecksilberstrahl durch sie hindurchfließt. Das Quecksilber verdrängt also einen Theil des Natrium aus den Salzen, das sich alsbald mit dem Lösungswasser zu Natriumhydroxyd umsetzt. Oder aber es wäre denkbar, und in diesem Sinne würde der Versuch von Paschen ein ganz besonderes Interesse bieten, dass ein Theil des Salzes neben der Spaltung in Ionen auch eine hydrolytische Dissociation in Säure und Basis erlitten hätte. Die letztere würde das Quecksilber auflösen, so dass die Reaction der Basis zur Erscheinung kommen könnte. Auf eine derartige Hydrolyse sämmtlicher Salze deuten meines Erachtens die gesammten Beobachtungen von Warburg hin; es ist nicht einzusehen, wie ohne das Vorhandensein von Säure der Sauerstoff die Auflösung der Metalle erleichtern soll.

Bringt man Zinkamalgam einerseits unter eine luftfreie, anderseits

unter eine lufthaltige Auflösung von Zinksulfat, die durch Schütteln mit Zinkoxyd und Kochen mit Zinkcarbonat vollkommen neutral gemacht worden ist, und bestimmt nun die Potentialdifferenz zwischen den Amalgamen und metallischem Zink, so zeigt die Vacuumelektrode sehr constante Werte, während sich die Luftelektrode sehr bald wie reines Quecksilber verhält: die Zinksulfatlösung hat also dem Amalgam das Zink entzogen.

Moleculargewicht der Metalle. Eine besonders interessante Anwendung von der Theorie der Concentrationsströme hat G. Meyer gemacht, um das Moleculargewicht der in Quecksilber gelösten Metalle zu bestimmen.

Denken wir uns eine Kette nach dem Schema:

Concentriertes Amalgam	Lösung eines Salzes des in dem Amalgam enthaltenen Metalles	Verdünntes Amalgam

so wird ein Concentrationsstrom entstehen. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Amalgamen lässt sich leicht berechnen.

Man kann den Concentrationsunterschied zwischen den beiden Amalgamen auf zweierlei Weise ausgleichen. Erstens indem man einen Strom von der Intensität durch die Kette leitet, dass er während der Zeiteinheit das elektrochemische Äquivalent q des Metalles von dem concentrierten Amalgam zu dem verdünnten überführt. Die geleistete Arbeit ist dann:

$$W' = E'$$

Es sei ferner der osmotische Druck des Metalles in dem concentrierten Amalgam p_1, in dem verdünnten hingegen p_2, so erhalten wir für die Arbeit, die geleistet werden muss, um eine Molekel des Metalles von dem Drucke p_1 auf den Druck p_2 zu bringen:

$$W = 1{\cdot}908\ T \log. \frac{p_1}{p_2} \times 10^8$$

$$= 1{\cdot}908\ T \log. \frac{c_1}{c_2} \times 10^8$$

wenn c_1 und c_2 die Concentrationen der beiden Amalgame bezeichnen. Für die Überführung von $\frac{q}{M}$ Molekeln ergiebt sich demnach die Arbeitsleistung:

$$E' = W' = \frac{q}{M}\ 1{\cdot}908\ T \log. \frac{c_1}{c_2} \times 10^8$$

oder wenn die elektromotorische Kraft in Volt gemessen wird:

$$M = \frac{1{\cdot}908\ q\ .\ T}{E} \log. \frac{c_1}{c_2}$$

G. Meyer hat nun die elektromotorische Kraft einer Reihe derartiger Combinationen gemessen und dabei ausnahmslos gefunden, dass das mit Hilfe der obigen Formel aus der elektromotorischen Kraft berechnete Moleculargewicht der Metalle mit den Atomgewichten übereinstimmt, dass also die Metalle in ihren Amalgamen einatomig sind. Dieses Resultat ergab sich auch für Natrium, von welchem Ramsay auf Grund der Dampf-

spannung seiner Amalgame behauptet hatte, dass das Moleculargewicht nur gleich der Hälfte des Atomgewichtes sei.

Elektrometrische Analyse. Nach der bisher besprochenen Theorie muss die Combination:

$$Hg,\ \frac{n}{10}\ HgNO_3,\ \ \frac{n}{10}\ HgNO_3,\ Hg$$

die elektromotorische Kraft Null haben. Erniedrigt man nun die Concentration des Mercurosulfates in einer der beiden Lösungen durch Ausfällen mit Kaliumchlorid, so muss die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden steigen, und ihr Maximum erreichen, wenn alles Mercuronitrat als Calomel ausgefällt ist.

Wenn man umgekehrt in der Combination:

$$Hg,\ \frac{n}{10}\ Hg\ NO_3,\ K\ Cl,\ Hg_2\ Cl_2,\ Hg$$

der eine bestimmte Potentialdifferenz zukommt, das Chlorkalium durch Mercuronitrat ausfällt, so muss die elektromotorische Kraft dieser Kette allmählich bis zu Null sinken und wird diesen Wert erreichen, wenn die Combination:

$$Hg,\ \frac{n}{10}\ Hg\ NO_3,\ \frac{n}{10}\ Hg\ NO_3,\ Hg$$

wiederhergestellt ist. Es lässt sich also auf diese Weise mit dem Elektrometer als Indicator titrieren, eine Idee, deren experimentelle Durchführbarkeit von Behrend erwiesen worden ist. So ergab sich bei der Titration von $\frac{1}{10}$ normaler Kaliumchloridlösung durch eine angenähert $\frac{1}{10}$ normale Mercuronitratlösung:

Cm^3 Hg NO_3	Π	Cm^3 Hg NO_3	Π
0·00	0·293	9·80	0·231
5·00	0·281	9·90	0·218
7·50	0·269	10·00	0·206
8·50	0·262	10·05	0·172
9·50	0·242	10·10	0·054

Der Punkt der vollständigen Ausfällung des Kaliumchlorides giebt sich also durch eine plötzliche Verminderung der Potentialdifferenz zu erkennen.

In derselben Weise lassen sich Halogenverbindungen durch eine Silberlösung und umgekehrt Silberlösungen durch die Lösung einer Halogenverbindung titrieren.

Elektrometrische Löslichkeitsbestimmungen. Goodwin hat die Löslichkeit sogenannter „unlöslicher" Verbindungen auf elektrometrischem Wege ermittelt. Denkt man sich die Combination:

$$Ag,\ x\ Ag\ NO_3 \left| \begin{matrix} Ag\ Cl \\ in\ x\ K\ Cl \end{matrix} \right., Ag$$

so beträgt deren elektromotorische Kraft nach der Theorie von Nernst:

$$E = 0{\cdot}860\ T \log. \frac{p_1}{p'} \times 10^{-4}\ \text{Volt}$$

wenn p_1 den osmotischen Druck der Silberionen in der Lösung von Silbernitrat, p' den der Silberionen in der gesättigten Chlorsilberlösung bezeichnet. Setzen wir die Löslichkeit des Silberchlorides in reinem Wasser gleich s, so ist gemäß den früheren Auseinandersetzungen:

$$p' = \frac{s^2}{p_1}$$

es wird also:

$$E = 0{\cdot}860\ T \log. \frac{p_1^2}{s^2} \times 10^{-4}\ \text{Volt}$$

woraus s^2 zu berechnen ist. Kohlrausch und Rose haben die Löslichkeit der Silberhalogenverbindungen mit Hilfe des Leitvermögens ermittelt. Denn es muss nach dem Gesetze von Kohlrausch:

$$\lambda_{Ag\,Cl} = \lambda_{Ag} + \lambda_{Cl}$$

sein, wo für die beiden Summanden die aus dem Leitvermögen leicht löslicher Silber- beziehlich Chlorverbindungen abgeleiteten Werte einzusetzen sind. Kennt man das moleculare Leitvermögen, so kann man umgekehrt aus dem Leitvermögen einer Lösung von unbekannter Concentration die letztere berechnen. Die nach den beiden auseinandergesetzten Methoden ermittelten Werte sind:

Ag Cl bei 25°	$1{\cdot}25 \times 10^{-5}$ G
	$1{\cdot}44 \times 10^{-5}$ K. und R.
Ag Br bei 25°	$6{\cdot}66 \times 10^{-7}$ G
	$20{\cdot}90 \times 10^{-7}$ K. und R.
Ag J bei 25°	$0{\cdot}97 \times 10^{-8}$ G
	$60{\cdot}00 \times 10^{-8}$ K. und R.

Für Brom- und Jodsilber weichen die auf elektrometrischem Wege ermittelten Löslichkeiten bedeutend von den aus dem Leitvermögen abgeleiteten ab. Die Angaben von Goodwin dürften die zuverlässigeren sein, da bei so schwer löslichen Salzen die geringsten, kaum vermeidlichen Verunreinigungen des Wassers bedeutende Fehler im Leitvermögen veranlassen müssen.

Übrigens hat Goodwin seine Resultate einer Controle unterzogen. Ein Element nach dem Schema:

$$Ag, \frac{Ag\,Cl}{in\ K\,Cl} \Big| \frac{Ag\,Br}{in\ K\,Br}, Ag$$

hat die elektromotorische Kraft:

$$E = 0{\cdot}860\ T \log. \frac{p'}{p''} \times 10^{-4}\ \text{Volt}$$

Nun ist, wenn die Lösungen der beiden Kaliumsalze dieselbe Concentration haben:

$$p' = \frac{s^2_{Ag\,Cl}}{p_1}, \quad p'' = \frac{s^2_{Ag\,Br}}{p_1}$$

so dass wir erhalten:

$$E = 0{\cdot}860\ T\ \log.\ \frac{s^2_{Ag\,Cl}}{s^2_{Ag\,Br}} \times 10^{-4}\ \text{Volt.}$$

Die elektromotorische Kraft ist also von der Concentration der Kaliumlösungen vollkommen unabhängig.

Es ergab sich in der That für eine aus Chlor- und Bromsilber combinierte Kette:

	E	
p_1	beobachtet	berechnet
0·1	0·149	0·1507
0·05	0·148	0·1507

und ebenso für ein Brom- und Jodsilber enthaltendes Element:

	E	
p_1	beobachtet	berechnet
0·1	0·217	0·216
0·05	0·218	0·216

Ermittlung der Umwandlungspunkte auf elektrometrischem Wege. Denken wir uns zwei Phasen ein und desselben Systemes miteinander in Berührung, z. B. ein und dieselbe Substanz in zwei verschiedenen Aggregationszuständen oder in zwei allotropen Modificationen, oder aber eine Substanz und ihre Zersetzungsproducte. Die Temperatur sei T, der Druck p. Die Bedingung für das Gleichgewicht der beiden Phasen ist nach unseren früheren Auseinandersetzungen:

$$dn \frac{\partial \Phi}{\partial n} + dn_1 \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} = 0$$

oder da offenbar $dn = -dn_1$ sein muss:

$$dn \left\{ \frac{\partial \Phi}{\partial n} - \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} \right\} = 0$$

Nun ist aber, da die beiden Phasen constante Zusammensetzung haben sollen:

$$\Phi = n\varphi + n_1 \varphi_1$$

Die Größen φ und φ_1 hängen nur von dem Drucke und von der Temperatur ab, sind dagegen von der Concentration vollkommen unabhängig. Unsere Gleichgewichtsbedingung erhält demnach die Form:

$$dn\,(\varphi - \varphi_1) = 0$$

Für beliebige Werte des Druckes und der Temperatur lässt sich immer ein Wert $\varphi \gtrless \varphi_1$ auffinden, so dass das Gleichgewicht nur eintritt, wenn $dn = 0$ ist, wenn also n und n_1 constante Werte haben. Nur wenn:

$$\varphi - \varphi_1 = 0$$

ist, besteht für jeden Wert von „n" stabiles Gleichgewicht. Die Gleichung $\varphi - \varphi_1 = 0$ giebt also eine neutrale Curve, welche alle Werte des Druckes und der Temperatur umfasst, bei denen sich ein von der Con-

centration der beiden Phasen unabhängiges stabiles Gleichgewicht herstellt. Oberhalb oder unterhalb dieser Curve ist nur die eine oder die andere der beiden Phasen existenzfähig. Daraus folgt, dass es für einen bestimmten Druck nur eine Temperatur giebt, bei welcher die beiden Phasen neben einander bestehen können. Für die beiden Aggregationszustände ein und derselben Verbindung hat dieser Schluss aus dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik nichts Befremdendes, für chemische Umsetzungen war jedoch der Nachweis für die Existenz einer solchen neutralen Temperatur noch nicht erbracht, als Planck dieselbe theoretisch erschloss. Es gelang J. van t'Hoff diese theoretische Folgerung experimentell zu bestätigen, und zwar hauptsächlich durch Verfolgung der Volumänderungen bei dem Übergange der einen Phase in die andere. Man fand in der That eine scharf definierte Temperatur, bei welcher eine plötzliche Volumänderung eintrat, bei welcher also die eine Phase in die andere übergieng.

Es liegt nun auf der Hand, dass die gesättigten Lösungen der beiden Phasen nur bei der Umwandlungstemperatur gleich concentriert sein können, bei allen anderen Temperaturen hingegen verschiedene Concentrationen haben müssen. Schaltet man also die gesättigten Lösungen der beiden Phasen gegen einander, so wird im allgemeinen ein Concentrationsstrom bestehen, der aber bei der Umwandlungstemperatur verschwinden muss.

Es ist Cohen gelungen, die Umwandlungstemperatur einiger Systeme auf diesem Wege zu ermitteln. So ergaben sich bei der Gegeneinanderschaltung der gesättigten Lösungen von wasserhaltigem Glaubersalz ($Na_2SO_4 + 10 H_2O$) und dessen Anhydrid die folgenden Galvanometerausschläge bei den unter t verzeichneten Temperaturen:

t	α
29°.7 C.	— 122·5
31°.6 „	— 60·5
32°.1 „	— 38·5
32°.7 „	— 10·0
32°.9 „	+ 6·5
33°.2 „	+ 18·5

Die Umwandlungstemperatur muss demnach bei 32°.8 C. liegen. J. van t'Hoff fand dieselbe mit Hilfe des Dilatometers bei 32°.6 C.

Ebenso ergab sich für die beiden Hydrate des Cadmiumchlorides ($CdCl_2 + 2 H_2O$ und $CdCl_2 + H_2O$):

t	α
33°.7 C.	2
34°.05 „	0
34°.10 „	— 0·5

Hier liegt also die Umwandlungstemperatur bei 34° C., während dieselbe auf dilatometrischem Wege bei 33°—33°.72 C. gefunden wurde.

Diffusionsketten. Theorie von Planck. Es besteht eine Art von elektromotorisch wirksamen Combinationen, bei denen die als elektromotorische Kraft auftretende Energie nur durch die Diffusion ohne irgend welche Änderung des osmotischen Druckes gewonnen wird. Nernst fand z. B. für die Kette:

$$Hg, Hg_2 Cl_2 \mid 0{\cdot}1 \text{ norm. } K Cl \mid 0{\cdot}1 \text{ norm. } Na Cl \mid Hg_2 Cl_2, Hg$$
$$E = 0{\cdot}0040 \text{ Volt.}$$

Seine Versuche, auch für diese merkwürdigen Combinationen eine Theorie auf Grund der Lehre von der elektrolytischen Dissociation aufzustellen, scheiterten an rechnerischen Schwierigkeiten, die erst durch Planck überwunden wurden.

Setzen wir für die positiven Ionen die Concentrationen:

$$c', c'', c''' \text{ etc.}$$

die Beweglichkeiten:

$$u', u'', u''' \text{ etc.}$$

für die negativen Ionen dagegen die Concentrationen:

$$c^{\mathrm{I}}, c^{\mathrm{II}}, c^{\mathrm{III}} \text{ etc.}$$

die Beweglichkeiten:

$$v', v'', v''' \text{ etc.}$$

Bezeichnen wir ferner die Potentialfunction mit φ, die Richtung der Diffusion mit x, die Zeit mit t, und setzen wir endlich wieder:

$$u' c' + u'' c'' + u''' c''' + \text{——} = U$$
$$v' c^{\mathrm{I}} + v'' c^{\mathrm{II}} + v''' c^{\mathrm{III}} + \text{——} = V$$

so sind, wie wir bei einer früheren Gelegenheit gesehen haben, die Bewegungsgleichungen:

$$\frac{\partial c'}{d t} = u' R \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2} + u' \varepsilon \frac{\partial}{\partial x}\left(c' \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)$$
$$\frac{\partial c^{\mathrm{I}}}{\partial t} = v' R \frac{\partial^2 c^{\mathrm{I}}}{\partial x^2} - v' \varepsilon \frac{\partial}{\partial x}\left(c^{\mathrm{I}} \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)$$

wenn $\pm \varepsilon$ die jedem Ion eigenthümliche elektrische Ladung bezeichnet, R den osmotischen Druck der in der Volumeinheit enthaltenen Gewichtseinheit des betreffenden Ion giebt. Daraus folgt nach unseren früheren Ableitungen für die Potentialfunction die Beziehung:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{R}{\varepsilon} \frac{\frac{\partial (U - V)}{\partial x}}{U + V}$$

Diese Gleichungen gelten streng nur für stetige Änderungen der Concentration, wo $\frac{\partial c}{\partial x} = o$ ist, wenn wir:

$$c' + c'' + c''' + \text{——} = c^{\mathrm{I}} + c^{\mathrm{II}} + c^{\mathrm{III}} + \text{——} = c$$

setzen. Das ist nun aber eine in unserem Falle nicht erfüllte Bedingung,

da sich an den Contactflächen der heterogenen Elektrolyten die Concentration sprungweise ändert. Man kann diese Schwierigkeit durch die Snbstitution sehr dünner Schichten von der Dicke δ umgehen, die die stetige Änderung der Concentration vermitteln. In ihnen muss dann $\frac{d c}{d x}$ sehr große Werte haben, mithin auch $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$; daraus folgt dann, dass auch $\frac{\partial c}{\partial t}$ sehr groß sein wird, dass wir es also mit einem sehr schnell verlaufenden Ladungsvorgange in diesen Schichten zu thun haben, dem dann als stationärer Zustand ein solcher folgen wird, in dem $\frac{\partial c}{\partial t}$ endliche Werte hat. Die Bedingungen für den stationären Zustand sind demnach:

$$o = R \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(c' \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$o = R \frac{\partial^2 c^{\mathrm{I}}}{\partial x^2} - \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(c^{\mathrm{I}} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)$$

woraus durch Integration folgt:

$$A' = R \frac{\partial c'}{\partial x} + \varepsilon c' \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$B' = R \frac{\partial c^{\mathrm{I}}}{\partial x} - \varepsilon c^{\mathrm{I}} \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

Setzen wir nun:

$$A' + A'' + A''' + \cdots = A$$
$$B' + B'' + B''' + \cdots = B$$

so erhalten wir durch Summierung der obigen Gleichungen:

$$A = R \frac{\partial c}{\partial x} + \varepsilon c \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

$$B = R \frac{\partial c}{\partial x} - \varepsilon c \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

also:

$$A + B = 2 R \frac{\partial c}{\partial x}$$

und mithin:

$$2 R c = (A + B) x + \text{const.}$$

Diese Gleichungen gelten für das Intervall $x = o$ bis $x = \delta$.
Setzen wir für:

$$x = o \qquad c = c_1$$
$$x = \delta \qquad c = c_2$$

so ergiebt sich:

$$2 R (c_2 - c_1) = (A + B) \delta$$

also:

$$c = \frac{c_2 - c_1}{\delta} x + c_1$$

c ändert sich mithin linear mit x.

Durch Subtraction der beiden oben abgeleiteten Gleichungen erhalten wir ferner:

$$A - B = 2\,\varepsilon\, c\,\frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

oder:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{A - B}{2\,\varepsilon\, c} = \frac{(A - B)\,\delta}{2\,\varepsilon\,\{(c_2 - c_1)\,x + c_1\,\delta\}}$$

Das giebt durch Integration von $x = o$ bis $x = \delta$:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{(A - B)\,\delta}{2\,\varepsilon\,(c_2 - c_1)}\log.\frac{c_2}{c_1}$$

oder wenn wir setzen:

$$\xi = \left(\frac{c_2}{c_1}\right)^{\frac{(A - B)\,\delta}{2\,(c_2 - c_1)\,R}}$$

erhält diese Formel die Gestalt:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\varepsilon}\log.\,\xi$$

Auf Grund der früher aufgestellten Gleichungen ist es unmittelbar verständlich, dass:

$$u'\,A' + u''\,A'' + u'''\,A''' + \text{——} = R\,\frac{\partial U}{\partial x} + \varepsilon\,U\,\frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

$$v'\,B' + v''\,B'' + v'''\,B''' + \text{——} = R\,\frac{\partial V}{\partial x} - \varepsilon\,V\,\frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

Daraus ergiebt sich unter Benützung der Beziehung:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{R}{\varepsilon}\,\frac{\frac{\partial\,(U - V)}{d\,x}}{U + V}$$

$$u'\,A' + u''\,A'' + u'''\,A''' + \text{——} = v'\,B' + v''\,B'' + v'''\,B''' + \text{——} = C$$

so dass man erhält:

$$C = R\,\frac{\partial U}{\partial x} + U\,\frac{(A - B)\,\delta}{2\,\{(c_2 - c_1)\,x + c_1\,\delta\}}$$

wenn man den zuletzt für $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ erhaltenen Wert einsetzt.

Diese Differentialgleichung ergiebt durch Integration:

$$U = \text{const.}\left\{(c_2 - c_1)\,x + c_1\,\delta\right\}^{-\frac{(A - B)\,\delta}{2\,R\,(c_2 - c_1)}} + \frac{2\,C\,\{(c_2 - c_1)\,x + c_1\,\delta\}}{(A - B)\,\delta + 2\,R\,(c_2 - c_1)}$$

Es sei nun für:

$$x = o \qquad U = U_1 \text{ und für } x = \delta \qquad U = U_2$$

so erhält man unter Benützung des Wertes von ξ:

$$U_2\,\xi - U_1 = \frac{2\,C\,\delta\,(c_2\,\xi - c_1)}{2\,R\,(c_2 - c_1) - (A - B)\,\delta}$$

und analog:

$$V_2\,\xi - V_1 = \frac{2\,C\,\delta\,(c_2 - c_1\,\xi)}{2\,R\,(c_2 - c_1) - (A - B)\,\delta}$$

woraus sich nach einigen Umformungen ergiebt:

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 \xi - V_1} = \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1} \cdot \frac{\log. \frac{c_2}{c_1} - \log. \xi}{\log. \frac{c_2}{c_1} + \log. \xi}$$

Diese in Bezug auf ξ transscendentale Gleichung enthält die Lösung des Problemes, denn ist ξ bekannt, so lässt sich aus der Gleichung:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\varepsilon} \log. \xi = 0{\cdot}02507 \log. \xi \text{ Volt}$$

die Potentialdifferenz unmittelbar berechnen.

Wir wollen diese Formel nur auf zwei Fälle anwenden, wo sie zu besonders einfachen Beziehungen führt.

Zunächst wollen wir annehmen, es berührten sich zwei Lösungen, die denselben Elektrolyt in verschiedener Concentration enthalten. Dann ist:

$$U_1 = u c_1 \qquad U_2 = u c_2$$
$$V_1 = v c_1 \qquad V_2 = v c_2$$

und

$$\log. \xi = \frac{v - u}{u + v} \log. \frac{c_2}{c_1}$$

mithin:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\varepsilon} \frac{v - u}{u + v} \log. \frac{c_2}{c_1}$$

Das ist die früher auf anderem Wege abgeleitete und experimentell bestätigte Formel für die elektromotorische Kraft der Concentrationsströme.

Wir wollen ferner annehmen, die gleich concentrierten Lösungen zweier verschiedener Elektrolyte ständen mit einander in Berührung, das ist der oben erwähnte Fall, für welchen die Theorie von Nernst versagte.

Es ist nunmehr:

$$c_2 = c_1 = c$$

also:

$$\xi = \frac{U_1 + V_2}{U_2 + V_1}$$

und

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\varepsilon} \log. \frac{u' + v''}{u'' + v'}$$

Die Potentialdifferenz ist dann also von der Concentration der Lösungen unabhängig. Diese Formel ist durch die Beobachtungen von Nernst sowohl als von Negbaur vollständig bestätigt worden. Nach Nernst ist:

	E beobachtet	E berechnet
H Cl | K Cl	0·0285	0·0282
H Cl | Na Cl	0·035	0·0334
H Cl | Li Cl	0·040	0 0358
K Cl | Na Cl	0·040	0·052
K Cl | Li Cl	0·0069	0·0077
Na Cl | Li Cl	0·0027	0·0024

und Negbaur fand:

	E beobachtet	E berechnet
$HCl \mid NH_4Cl$	0·0290	0·0295
$BaCl_2 \mid ZnCl_2$	0·0014	0·00145

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Potentialdifferenzen ist in Anbetracht des Umstandes, dass die den Bewegungsgleichungen zugrunde liegende Annahme der vollständigen Dissociation nicht streng erfüllt sein wird, und dass auch die Werte für die Beweglichkeiten der Ionen noch mit Unsicherheiten behaftet sind, als eine vortreffliche zu bezeichnen.

Auch für compliciertere Combinationen hat sich die Theorie von Planck vollkommen bewährt. Negbaur sowohl als Nernst und Pauli haben Ketten untersucht, bei denen gleich und verschieden concentrierte Lösungen mit einander in Berührung waren. Als Elektrode diente in der Regel mit Calomel überschichtetes Quecksilber. Es ist bei diesen Combinationen möglich, die gesammte zur Beobachtung kommende Potentialdifferenz mit Hilfe der Theorie in ihre Summanden zu zerlegen. So fanden Nernst und Pauli:

	E berechnet	E beobachtet
0·1 KCl | 0·1 HCl | 0·01 HCl | 0·01 KCl | 0·1 KCl		
— 0·0282 + 0·0387 + 0·0282 + 0·0011 . .	0·0398	0·0362
0·1 KCl | 0·1 HCl | 0·01 KCl | 0·1 KCl		
— 0·0282 + 0·0551 + 0·0011	0·0280	0·0281
0·1 KCl | 0·1 HCl | 0·01 HCl | 0·1 KCl		
— 0·0282 + 0·0387 + 0·0109	0·0214	0·0200
0·1 KCl | 0·01 HCl | 0·01 KCl | 0·1 KCl		
— 0·0109 + 0·0282 + 0·0011	0·0184	0·0167

Die den Formeln beigeschriebenen Zahlen geben die Concentration der angewendeten Lösungen in Grammäquivalenten pro Liter. Die Potentialdifferenzen sind in Volt angegeben.

Theorie der galvanischen Elemente. Die in den grundlegenden Untersuchungen von Nernst auseinandergesetzten Anschauungen gestatten nun auch, bestimmte Vorstellungen über das Zustandekommen der elektromotorischen Kraft eines galvanischen Elementes auszubilden.

Wir hatten früher gesehen, dass aus einer in Bezug auf das Kation reversiblen Elektrode, z. B. einer Silberplatte in einer Silberlösung, die Elektricitätsmenge 1 in die Lösung nicht eintreten kann, ohne gleichzeitig die ihr entsprechende Silbermenge in Lösung überzuführen, und die Arbeit, die bei der Auflösung dieser Silbermenge geleistet wird, giebt die Potentialdifferenz zwischen der Platte und der Lösung. Auflösung und Elektricitätsbewegung, mithin auch Herstellung einer Potentialdifferenz sind vollständig untrennbare Vorgänge. Es ist das eine Thatsache, auf die besonders Ostwald mit großem Nachdrucke hingewiesen hat und über die

erst die Theorie der elektrolytischen Dissocation klare Vorstellungen zu bilden gestattete.

Soll sich z. B. ein Metall in einer Säure auflösen, so muss es Ionen, und zwar positiv geladene Ionen in die Flüssigkeit entsenden, die zurückbleibende, ursprüuglich elektrisch neutrale Platte wird also eine negative Ladung annehmen. Die größere oder geringere Tendenz zur Entsendung der Ionen bestimmt die Lösungstension im Nernst'schen Sinne des Wortes. Nun enthält aber die Säure die positiv geladenen Wasserstoffionen, die sich dem Eintreten der positiv geladenen Metallionen widersetzen; die Auflösung des Metalles kann daher nur erfolgen, wenn die Wasserstoffionen durch kräftige Oxydationsmittel, die leicht negativ geladenen Sauerstoff abgeben, vernichtet werden, oder wenn man durch einen negativ geladenen Leiter dafür Sorge trägt, dass die positiv geladenen Wasserstoffionen sich umladen und im elektrisch neutralen Zustande entweichen können.

Daher die alte Erfahrung, dass sich reines Zink in verdünnter Schwefelsäure nicht auflöst, dass aber die Auflösung eintritt, sowie man das Zink mit einem in die Säure tauchenden Platindraht in leitende Verbindung setzt; und zwar erscheint nun der Wasserstoff nicht an dem Zink, sondern an dem Platin, wo er sich entladet. Diese Erscheinungen lassen sich mannigfach variieren. Taucht man z. B. einen Zink- und einen Platinstab in eine neutrale Kaliumsulfatlösung, so löst sich das Zink auf, wenn man eine Säure an das Platin bringt, dagegen nicht, wenn man dieselbe zu der das Zink bespülenden Lösung hinzufügt. Die Wasserstoffionen können sich eben an dem mit starker Lösungstension begabten Zink nicht umladen, wohl aber an dem Platin, dessen Lösungstension eine geringe ist. Es hat also den Anschein, als wirke die Säure per distans lösend auf das Zink, als handle es sich um eine chemische Fernwirkung.

Wir erhielten oben für die Potentialdifferenz an einer in Bezug auf das Kation umkehrbaren Elektrode:

$$E = p_0 \log. \frac{P}{p}$$

Das Metall wird sich bei Berührung mit einer hinreichend verdünnten Lösung stets negativ laden. In einem Daniell'schen Elemente haben wir nun die folgenden Potentialsprünge zu unterscheiden:

$$Cu \mid Cu\,SO_4 + Cu\,SO_4 \mid Zn\,SO_4 + Zn\,SO_4 \mid Zn$$

Nehmen wir an, die beiden Sulfatlösungen wären von verschiedener Concentration und es betrage der osmotische Druck in der Zinksulfatlösung p_1, in der Lösung des Kupfersulfates dagegen p_2. Da beide Salze nach den Messungen von Kohlrausch gleiches Leitvermögen haben, den Ionen derselben ferner die gleiche Beweglichkeit zukommt, so können wir die Vorgänge auch so auffassen, als hätten wir die Potentialdifferenz:

$$p_1\ Zn\,SO_4 \mid p_2\ Zn\,SO_4 \text{ oder } p_1\ Cu\,SO_4 \mid p_2\ Cu\,SO_4$$

in Rechnung zu bringen. Die elektromotorische Kraft der gesammten Combination wird demnach durch den Ausdruck gegeben:

$$E = p_o \left\{ \log. \frac{P_1}{P_2} \frac{p_2}{p_1} + \frac{u - v}{u + v} \log. \frac{p_1}{p_2} \right\} + A$$

wenn A die wahrscheinlich außerordentlich kleine Potentialdifferenz bezeichnet, die an dem Contacte zwischen Kupfer und Zink besteht.

Sind die beiden Sulfatlösungen gleich concentriert, ist also $p_1 = p_2$, so wird:

$$\frac{u - v}{u + v} \log. \frac{p_1}{p_2} = o$$

Nernst und Pauli fanden in der That für die Potentialdifferenz:

$$0{\cdot}1\ Cu\ SO_4 \mid 0{\cdot}1\ Zn\ SO_4 = 0{\cdot}00024 \text{ Volt.}$$

Dann ist also die elektromotorische Kraft der Kette vollständig an den Elektroden localisiert. Die elektromotorische Kraft ist dann auch ganz unabhängig von den absoluten Werten der Concentrationen der Lösungen.

Die chemische Natur des Anion der aufgelösten Kupfer- oder Zinksalze ist nach unserer Formel, in der nur die osmotischen Drucke der Kationen vorkommen, für die elektromotorische Kraft des Elementes ganz irrelevant. Jahn erhielt dem entsprechend:

$Cu \mid Cu\ SO_4 \parallel Zn\ SO_4, Zn$	$= 1{\cdot}096$	Volt
$Cu, Cu\ (C_2\ H_3\ O_2)_2 \parallel Zn\ (C_2\ H_3\ O_2)_2\ Zn$	$= 1{\cdot}104$	„

und ebenso fand F. Braun:

$Cu, Cu\ SO_4 \parallel Zn\ SO_4, Zn$	$= 1{\cdot}088$	Volt
$Cu, Cu\ (N\ O_3)_2 \parallel Zn\ (N\ O_3)_2, Zn$	$= 0{\cdot}988$	„
$Cu, Cu\ (C_2\ H_3\ O_2)_2 \parallel Zn\ (C_2\ H_3\ O_2)_2\ Zn$	$= 1{\cdot}069$	„
$Cu, Cu\ Cl_2 \parallel Zn\ Cl_2, Zn$	$= 1{\cdot}063$	„
$Cu, Cu\ SO_4 \parallel Cd\ SO_4, Cd$	$= 0{\cdot}754$	„
$Cu, Cu\ (N\ O_3)_2 \parallel Cd\ (N\ O_3)_2, Cd$	$= 0{\cdot}723$	„
$Cu, Cu\ (C_2\ H_3\ O_2)_2 \parallel Cd\ (C_2\ H_3\ O_2)_2\ Cd$	$= 0{\cdot}741$	„
$Cu, Cu\ Cl_2 \parallel Cd\ Cl_2, Cd$	$= 0{\cdot}765$	„

Da sich das Zink in dem Daniell'schen Elemente stets negativ ladet, so müssen wir ihm eine größere Lösungstension zuschreiben als dem Kupfer. Es ist einleuchtend, dass die Beschaffenheit der Oberfläche der Elektrode einen großen Einfluss auf den Wert der Lösungstension haben wird; daher die von Alder Wright beobachteten Änderungen der elektromotorischen Kraft, wenn man die Oberflächen der Polplatten verändert.

Wir haben im ersten Abschnitte gesehen, dass für die Sulfate des Zink und des Kupfers u kleiner ist als v, das Glied:

$$\frac{u - v}{u + v} \log. \frac{p_1}{p_2}$$

wird also negativ sein. Vergrößert man also p_1, d. h. die Concentration der Zinksulfatlösung, so muss die elektromotorische Kraft des Daniell'schen

Elementes sinken, während umgekehrt eine Steigerung der Concentration der Kupfersulfatlösung auch eine Steigerung der elektromotorischen Kraft bedingen wird.

Alle diese Folgerungen der Theorie sind durch die Messungen von Alder Wright, C. Thompson und F. Streintz bestätigt worden. Der letztere stellte Daniell'sche Elemente zusammen von dem Typus:

$Zn \mid Zn\,SO_4 + m$ Liter $H_2O \parallel Cu\,SO_4 + n$ Liter $H_2O \mid Cu$

Die elektromotorischen Kräfte dieser Combinationen betrugen:

$\frac{m}{n} = 1$ (äquimolecul. Lösungen)

m	E	m	E
1	1·114 Volt	16	1·114 Volt
2	1·114 „	32	1·114 „
4	1·113 „	64	1·112 „
8	1·114 „	128	1·107 „

$\frac{m}{n} = 2$

n	E	n	E
8	1·107 Volt	64	1·108 Volt
18	1·106 „	128	1·105 „
32	1·105 „	256	1·105 „

$\frac{m}{n} = 8$

n	E	n	E
8	1·099 Volt	64	1·098 Volt
16	1·098 „	128	1·099 „
32	1·097 „	256	1·101 „

$\frac{m}{n} = 32$

n	E	n	E
32	1·092 Volt	256	1·093 Volt
64	1·091 „	512	1·095 „
128	1·091 „		

Stellt man umgekehrt einer concentrierteren Kupfersulfatlösung eine verdünntere Zinksulfatlösung entgegen, so ergiebt sich:

$\frac{m}{n} = \frac{1}{2}$

m	E	m	E
2	1·119 Volt	32	1·120 Volt
4	1·119 „	64	1·118 „
8	1·120 „	128	1·100 „
16	1·120 „		

$$\frac{m}{n} = \frac{1}{8}$$

m	E	m	E
8	1·129 Volt	64	1·125 Volt
16	1·128 „	128	1·124 „
32	1·124 „	256	1·125 „

$$\frac{m}{n} = \frac{1}{32}$$

m	E	m	E
32	1·143 Volt	128	1·136 Volt
64	1·141 „	256	1·130 „

Allein nicht nur in qualitativer, sondern auch in quantitativer Hinsicht stehen diese Messungen in sehr guter Übereinstimmung mit der Theorie von Nernst. Die Beobachtungen lassen sich darstellen durch die Formel:

$$E = A - B \log._{10} \frac{m}{n}$$

und zwar ergiebt sich:

$$A = 1·1139 \text{ und } B = 0·0177$$

$\frac{m}{n}$	E beobachtet	E berechnet
= 1	1·1136	1·1139
= 2	1·1061	1·1086
= 8	1·0982	1·0979
= 32	1·0917	1·0873
= $\frac{1}{2}$	1·1193	1·1192
= $\frac{1}{8}$	1·1260	1·1299
= $\frac{1}{32}$	1·1425	1·1405

Die beiden Constanten der obigen Formel müssen gemäß der Theorie von Nernst die Werte haben:

$$A = p_0 \log. \frac{P_1}{P_2} \; ; \; B = p_0 \frac{2\,v}{u + v} \frac{1}{\log.\,e}$$

wo:

$$p_0 = \frac{0·860\,T}{2}\,10^{-4} = 0·0250$$

zu setzen ist, da Streintz seine Messungen bei 18° C. ausführte. Es beträgt ferner:

$$\frac{v}{u + v} = 0·360$$

so dass sich:

$$B = 0·0207$$

ergiebt, ein Wert, der mit dem thatsächlich gefundenen (0·0177) sehr befriedigend übereinstimmt.

Für Combinationen, deren eine Elektrode in Bezug auf das Anion reversibel ist, wie die Elemente von Latimer Clark, Warren de la Rue,

sowie das v. Helmholtz'sche Calomelelement, gestaltet sich der Ausdruck für die elektromotorische Kraft wesentlich einfacher.

Bezeichnen wir mit p den osmotischen Druck des Kation in der Lösung des Elementes, mit P und P' die entsprechende positive beziehlich negative Lösungstension, so wird die elektromotorische Kraft gegeben durch den Ausdruck:

$$E = p_0 \log. \frac{P}{p} + p_0 \log. \frac{P'}{p}$$

Da P und P' bei gleichbleibender Beschaffenheit der Metalloberfläche unveränderlich sind, so würde aus der obigen Formel folgen, dass man eine um so größere elektromotorische Kraft erzielt, eine je verdünntere Lösung man anwendet.

Auch für diese Folgerung der Theorie sprechen zahlreiche Erfahrungen. v. Helmholtz fand für sein Calomelelement, dass die elektromotorische Kraft desselben durch fortschreitende Verdünnung der Zinkchloridlösung beliebig gesteigert werden kann. Alder Wright beobachtete ebenso für das Clarkelement, dass die elektromotorische Kraft mit steigender Verdünnung der Zinksulfatlösung steigt. Ebenso fand Jahn für das Element von Warren de la Rue ein Ansteigen der elektromotorischen Kraft mit vorschreitender Verdünnung der Zinkchloridlösung:

Concentration der Zinkchloridlösung	E
$ZnCl_2 + 25\ H_2O$	0·9740 Volt
„ „ + 50 „	1·0171 „
„ „ + 100 „	1·0306 „

Es ist also Nernst mit Hilfe der Theorie von der elektrolytischen Dissociation gelungen, das alte, lang discutierte Problem über die Entstehung der Potentialdifferenzen in galvanischen Elementen in einer vollkommen eindeutigen und befriedigenden Weise zu lösen.

Die neuere Theorie führt darauf hin, dass der Sitz der Potentialdifferenzen hauptsächlich an den Contactflächen zwischen den Elektroden und den Elektrolyten zu suchen ist, wo Ionen einerseits aus der Elektrode in die Lösung, anderseits aus der Lösung in die Elektrode übertreten. Die Potentialdifferenzen zwischen den verschieden concentrierten Lösungen der Elektrolyte sind in der Regel zu gering, um gegenüber den Potentialdifferenzen an den Elektroden in Betracht zu kommen. Das gilt in noch höherem Maße für die durch die Theorie von Planck normierten Potentialdifferenzen zwischen gleich concentrierten Lösungen verschiedener Elektrolyte.

Rothmund, um zum Überflusse noch eine Bestätigung dieser Folgerung anzuführen, ermittelte die Potentialdifferenzen zwischen Quecksilber und den sauren Lösungen von Mercurosalzen, beziehlich zwischen den Amalgamen verschiedener Metalle, die von genügender Concentration waren, um elektromotorisch mit den reinen Metallen identificiert werden

zu können, und den sauren Lösungen von Salzen der in dem Amalgam enthaltenen Metalle. Die von ihm ermittelten Werte waren:

Hg	1/1 norm. H_2SO_4	mit Hg_2SO_4	gesättigt . .	0·926	Volt
Hg	„ „ HCl	„ $HgCl$	„ . .	0·560	„
Pb	„ „ H_2SO_4	„ $PbSO_4$	„ . .	0·008	„
Bi	„ „ „	„ $Bi_2(SO_4)_3$	„ . .	0·478	„
Sn	„ „ HCl + 1/100 $SnCl_2$		. . . .	0·080	„
Cu	„ „ H_2SO_4 + 1/100 $CuSO_4$		. . . . .	0·445	„
Zn	„ „ „ „ + 1/100 $ZnSO_4$		. . . .	— 0·587	„
Cd	„ „ „ „ + 1/100 $CdSO_4$		. . . .	— 0·079	„

Combiniert man nun je zwei dieser Elektroden zu einem galvanischen Elemente, so muss nach der Theorie von Nernst die elektromotorische Kraft des letzteren angenähert gleich der algebraischen Differenz der angeführten Potentialdifferenzen sein. Das ist auch in der That der Fall:

	E gefunden	E berechnet
Hg | Hg_2SO_4 ‖ $HgCl$, Hg	0·369 Volt	0·366 Volt
Hg, Hg_2SO_4 ‖ $PbSO_4$, Pb . . .	0·923 „	0·918 „
„ „ „ ‖ $Bi_2(SO_4)_3$ Bi . .	0·437 „	0·448 „
Hg, $HgCl$ ‖ $SnCl_2$, Sn	0·534 „	0·480 „
Hg, Hg_2SO_4 ‖ $CuSO_4$, Cu . . .	0·458 „	0·481 „
„ „ „ ‖ $CdSO_4$, Cd . .	1·090 „	1·005 „
„ „ „ ‖ $ZnSO_4$, Zn . . .	1·472 „	1·513 „

Einzelpotentiale. Capillarelektrische Erscheinungen. Die von Nernst aufgestellte Theorie gestattet, die elektromotorische Kraft einer beliebigen Combination rechnerisch in die einzelnen Potentialdifferenzen zu zerlegen, deren algebraische Summe sie repräsentiert. Es fragt sich nunmehr, ob und auf welchem Wege sich diese Einzelpotentiale messen lassen, eine Aufgabe, die lange für unlösbar galt.

Es liegen zahlreiche Messungen über die Potentialdifferenzen vor, die zwei heterogene Metalle in einem Elektrolyten zeigen, allein alle diese Beobachtungen geben im günstigsten Falle die Summe zweier Potentialdifferenzen: beispielsweise bei der Combination:

$$Zn \mid ZnSO_4 \mid Cu$$

die Potentialdifferenzen Zn | $ZnSO_4$ + $ZnSO_4$ | Cu, wenn wir den wahrscheinlich sehr geringen Wert von Zn | Cu vernachlässigen. Es wäre viel, wenn nicht alles gewonnen, wenn man die Potentialdifferenz der Flüssigkeit gegen eines der Metalle zu bestimmen imstande wäre, da man dann durch Subtration dieses Wertes von der elektromotorischen Kraft der Gesammtcombination die Potentialdifferenz zwischen der Flüssigkeit und dem anderen Metalle direct ableiten könnte.

Einen Weg zur Lösung dieser wichtigen Aufgabe eröffnet die von v. Helmholtz aufgestellte Theorie der capillarelektrischen Erscheinungen.

Überall, wo ein Potentialsprung besteht, können wir die Existenz einer sogenannten Doppelschicht annehmen, d. h. eine Ladung der beiden gegenüberstehenden Contactflächen mit entgegengesetzten Elektricitäten, eine Ladung, die man am passendsten mit der eines Condensators vergleicht. Die Capacität einer solchen Doppelschicht muss sehr groß sein, da die isolierende Schicht zwischen den beiden geladenen Flächen nur von der Größenordnung des Molecularabstandes sein kann. Denken wir uns eine bewegliche Metallfläche, z. B einen Quecksilbertropfen in Berührung mit einem Elektrolyten, z. B. verdünnter Schwefelsäure, so wird jedes geladene Theilchen von dem benachbarten Theilchen mit gleichnamiger Ladung abgestoßen, von dem entgegengesetzt geladenen Theilchen dagegen angezogen. Nun ist es aber klar, dass die Abstoßung die Anziehung überwiegen muss, da sich die gleich geladenen Theilchen in geringerer Entfernung von einander befinden als die entgegengesetzt geladenen. Es geht daraus also hervor, dass jede Ladung der Doppelschicht das Bestreben hat, dieselbe zu dehnen, die Oberflächenspannung also zu vermindern, und dass im ungeladenen Zustande die Berührungsschicht die kleinste Oberfläche, also die größte Spannung haben wird.

Wir wollen annehmen, die Vorgänge an der dehnbaren Doppelschicht seien vollkommen umkehrbar. Es sei w die Flächenausdehnung der Oberfläche und ε die längs der Flächeneinheit ausgebreitete Elektricitätsmenge. Es ist klar, dass, wenn sich an der Oberfläche des Metalles positive Elektricität ausbreitet, ihr gegenüber in dem Elektrolyten eine gleich große negative Elektricitätsmenge aufgehäuft werden muss, es muss also eine bestimmte Menge des Anion durch den Ladungsvorgang herangezogen werden. Wir wollen ferner annehmen, dass die Menge und die Anordnung der ponderabilen Theilchen in dem Elektrolyt, sowie die Beschaffenheit der Schicht in dem Metalle nur von der Elektricitätsmenge abhängt, dass also die bewegliche Elektrode vollkommen polarisierbar im Planck'schen Sinne des Wortes sei, dann ist der Zustand unserer Doppelschicht vollkommen durch ε und w bestimmt.

Um eine Veränderung der Oberfläche herbeizuführen, ist zweierlei Arbeit zu leisten. Zunächst die Arbeit der Dehnung gegen die capillare Spannung; dieselbe wird T dw betragen, wenn T die Kraft bezeichnet, welche die Capillarspannung auf die Flächeneinheit der Begrenzung ausübt. Ferner muss die Elektricitätsmenge $d\varepsilon$ herangeführt werden, wodurch die Arbeitsleistung:

$$(p - k)\, d\varepsilon$$

bedingt wird, wenn p das Potential, k die galvanische Constante der betreffenden Substanz bezeichnet. Nun ist aber in dem Metalle die Elektricitätsmenge:

$$E = \varepsilon w$$

und in dem Elektrolyten die Elektricitätsmenge $-\varepsilon w$ angehäuft; bezeichnen

wir also alle Größen, die sich auf das Metall beziehen, mit dem Index „m", die auf den Elektrolyten bezüglichen dagegen mit „f", so erhalten wir für die gesammte Arbeitsleistung:

$$dW = T\,dw + \{ p_m - p_f - k_m + k_f \}\, d(w\varepsilon)$$

oder wenn wir die Differentiation ausführen:

$$dW = dw\,\{T + \varepsilon(p_m - p_f - k_m + k_f)\} + w\,(p_m - p_f - k_m + k_f)\, d\varepsilon$$

Das muss, falls der Vorgang reversibel ist, ein vollständiges Differential sein, so dass wir erhalten:

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon}\left\{T + \varepsilon(p_m - p_f - k_m + k_f)\right\} = \frac{\partial}{\partial w}\left\{w\,(p_m - p_f - k_m + k_f\right\}$$

Es ist nun aber:

$$p_m - p_f = P$$

von w, und k_m sowie k_f sowohl von w als von ε unabhängig; die zuletzt angedeutete Differentiation ergiebt also:

$$\frac{\partial T}{\partial \varepsilon} + P + \varepsilon \frac{\partial P}{\partial \varepsilon} - k_m + k_f = P - k_m + k_f$$

oder:

$$\frac{\partial T}{\partial \varepsilon} + \varepsilon \frac{\partial P}{\partial \varepsilon} = o$$

oder endlich, da T und P nur von ε, aber nicht von w abhängen:

$$\frac{\partial T}{\partial P} = -\varepsilon$$

Ist also T im Maximum, d. h. $\frac{\partial T}{\partial P} = o$, so ist $\varepsilon = o$, oder in Worten: die polarisierte Oberfläche ist im Maximum der Spannung frei von jeder Ladung, die Potentialdifferenz zwischen ihr und der sie berührenden elektrolytischen Flüssigkeit ist dann gleich Null.

Zu demselben Resultate wurde F. Braun durch ganz abweichende Betrachtungen geführt.

Daraus würden sich zwei Methoden für die Bestimmung der Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und einem Elektrolyten ergeben.

Die erste beruht darauf, eine mit einem Elektrolyten in Berührung befindliche Quecksilberoberfläche solange zu laden, bis sie die maximale Oberflächenspannung erreicht, und das Potential zu bestimmen, das dazu nöthig war, dasselbe muss dem Potential zwischen dem Elektrolyten und dem Quecksilber gleich sein. Diese von Bichat und Blondlot angewendete Methode hat zwei Übelstände. Erstens ist das Quecksilber in Berührung mit vielen Elektrolyten, z. B. Kupfersulfat, ganz unbeweglich, so dass die Einstellung auf die maximale Oberflächenspannung unausführbar wird; anderseits ist gerade in der Nähe der maximalen Spannung die Empfindlichkeit der Quecksilberfläche im Minimum, so dass Einstellungsfehler schwer zu vermeiden sind.

Ostwald schlug daher den umgekehrten Weg ein, dass er eine Quecksilbermasse durch schnelles Abtropfen auf das Maximum der Oberflächenspannung brachte. Lässt man eine solche Quecksilberelektrode in einem Elektrolyten zerstäuben, so muss, falls das Quecksilber schnell genug fließt, um Ladungen zu vermeiden, die Potentialdifferenz zwischen dem Elektrolyten und der zerstäubenden Quecksilbermasse gleich Null sein; eine solche Tropfelektrode wäre also ein Mittel, um eine Flüssigkeit ohne Potentialsprung mit dem Elektrometer zu verbinden.

Bei der experimentellen Verwertung dieses Gedankens hatte man mit mancherlei Schwierigkeiten zu kämpfen; vor allem gelang es schwer, zwei vollkommen vergleichbare Elektroden zu erhalten, so dass die verschiedenen Experimentatoren, die mit den Tropfelektroden arbeiteten, stark von einander abweichende Resultate erhielten. Ostwald fand zwischen einem Metalle und den Lösungen seiner Salze nicht unbedeutende Potentialdifferenzen, während dieselben nach Pellat gleich Null sein sollten. Exner und Tuma kamen wieder zu anderen Resultaten, so dass eine ziemliche Verwirrung herrschte, die durch die oft sehr leidenschaftlichen Controversen nicht wesentlich geklärt wurde.

Im Daniell'schen Elemente, um nur ein Beispiel anzuführen, haben wir die drei Potentialsprünge:

$$Cu \mid Cu\,SO_4 + Cu\,SO_4 \mid Zn\,SO_4 + Zn\,SO_4 \mid Zn$$

zu unterscheiden, wenn wir von der Potentialdifferenz zwischen den beiden Metallen wieder absehen.

Hätte Pellat Recht, demzufolge:

$$Cu \mid Cu\,SO_4 = Zn\,SO_4 \mid Zn = o$$

ist, so müsste der Potentialsprung an dem Contacte der beiden heterogenen Flüssigkeiten das Ausschlaggebende sein. Ostwald dagegen fand:

$$Zn \mid Zn\,SO_4 = +\,0{\cdot}73 \text{ Volt}, \quad Cu \mid Cu\,SO_4 = -\,0{\cdot}38 \text{ Volt}.$$

Exner und Tuma:

$$Zn \mid Zn\,SO_4 = +\,1{\cdot}314 \text{ Volt}$$
$$Zn\,SO_4 \mid Cu\,SO_4 \mid Cu = -\,0{\cdot}313 \text{ „}$$

und Miesler:

$$Zn \mid Zn\,SO_4 = 1{\cdot}06 \text{ Volt}$$
$$Zn\,SO_4 \mid Cu\,SO_4 = 0{\cdot}22 \text{ „}$$
$$Cu\,SO_4 \mid Cu = 0{\cdot}22 \text{ „}$$

Darin stimmen also die letzten Beobachter überein, dass die Potentialsprünge an dem Contacte der Metalle und der Elektrolyte die stärksten sind, für die absoluten Werte dieser Potentialdifferenzen hat aber jeder der Experimentatoren einen anderen Wert gefunden. Dass man bei der Summierung dieser Potentialdifferenzen die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes erhält, beweist für die Richtigkeit der Einzelwerte gar nichts, sondern spricht nur für die Constanz des Fehlers. Die

Ostwald'schen Werte verdienten von allem Anfange an das größte Zutrauen, da sie der Theorie am meisten entsprechen.

Der Grund für diesen Misserfolg konnte sowohl in einer Lücke der theoretischen Grundlage der Methode, als auch in einem Experimentierfehler gesucht werden.

Es ist Paschen in der That gelungen, einen bis dahin bei der Benützung der Tropfelektroden begangenen Fehler aufzufinden und durch dessen Vermeidung einen Fortschritt in der ganzen Frage anzubahnen.

Der von Paschen gefundene Fehler bestand darin, dass man die Ausflussöffnung der Elektrode in den Elektrolyten tauchen ließ. Abgesehen davon, dass dadurch eine secundäre Ladung des stäubenden Quecksilbers ermöglicht wird, zieht sich auch die elektrolytische Lösung allmählich in die Capillare, wodurch ganz uncontrolierbare chemische Einwirkungen auf das Quecksilber herbeigeführt werden. Paschen lässt daher den continuierlichen, aus der Capillare austretenden Strahl in Luft fließen und richtet den Apparat so ein, dass der Quecksilberstrahl den Elektrolyten genau an der Stelle trifft, wo er anfängt, sich in einzelne Tropfen aufzulösen. Bei dieser Einstellung ergaben ihm seine sämmtlichen Elektroden untereinander übereinstimmende Werte. Diese Übereinstimmung hörte aber sofort auf, wenn man die Elektrode in die Flüssigkeit eintauchen ließ.

Die Zahl der mit diesen verbesserten Elektroden ausgeführten Untersuchungen ist noch nicht groß, und einige der bisher erhaltenen Resultate unterliegen ernstlichen Bedenken.

Paschen fand, um ein Beispiel anzuführen, folgende Potentialdifferenzen, ausgedrückt in Bruchtheilen des angewendeten Normal-Daniell von der elektromotorischen Kraft 1·076 Volt:

$$Zn\,SO_4 \mid Cu\,SO_4 = 0{\cdot}4313 \text{ Daniell}$$
$$Zn \mid Zn\,SO_4 = 0{\cdot}5382 \;\;"$$
$$Cu \mid Cu\,SO_4 = -\,0{\cdot}0194 \;\;"$$

Die Summe dieser Einzelwerte beträgt:

0·9889 Daniell.

Paschen suchte den Wert für die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektrolyten auf folgende Weise zu controlieren. Untersucht man die Combination: $M \mid F_1 \mid F_2 \mid S$

wo S den Quecksilberstrahl bezeichnet, sowie:

$$M \mid F_1 \mid S$$

so erhält man nach dem Spannungsgesetze:

$$M \mid F_1 \mid F_2 \mid S = M \mid F_1 + F_1 \mid F_2 + M \mid Hg$$
$$M \mid F_1 \mid S = M \mid F_1 \qquad\qquad + M \mid Hg$$

da ja nach der Voraussetzung:

$$F_2 \mid S = F_1 \mid S = o$$

sein soll. Durch Subtraction der beiden obigen Gleichungen ergiebt sich der Wert $F_1 \mid F_2$. Nun fand Paschen:

	Zn | Zn SO_4 | Cu SO_4 | S	= 0·9695	Daniell
	Zn | Zn SO_4 | S	= 0·5187	„
also:	Zn SO_4 | Cu SO_4	= 0·4508	„

und ebenso:

	S | Zn SO_4 | Cu SO_4 | Cu	= 0·4870	Daniell
	S | Cu SO_4 | Cu	= 0·0375	„
also:	Zn SO_4 | Cu SO_4	= 0·4498	„

Die beiden Werte stimmen also untereinander sehr gut überein; es ist aber nicht zu vergessen, dass diese Übereinstimmung wohl für die Sorgfalt der Experimentation spricht, dagegen nicht ausschließt, dass sämmtliche Werte mit einem constanten Fehler behaftet sind. Die hohen Werte sind, wie schon Ostwald mit Recht hervorgehoben hat, sehr unwahrscheinlich, da nach der Nernst-Planck'schen Theorie, die sich in so vielen Fällen vortrefflich bewährt hat, der Wert Zn SO_4 | Cu SO_4 bei gleich concentrierten Lösungen gleich Null sein muss und nach den oben erwähnten Messungen von Nernst und Pauli ja auch factisch gleich Null ist.

Dazu kommt noch der bedenkliche Umstand, dass die oben entwickelte Theorie der capillarelektrischen Erscheinungen ernsten Zweifeln unterliegt, auf die Warburg zuerst hingewiesen hat. Die Theorie von v. Helmholtz, die die ganze Potentialdifferenz der Entstehung von Doppelschichten an den Elektroden zuschreibt, muss die kurz dauernden Ströme, die man bei der Verbindung eines Capillarelektrometers mit einer Elektricitätsquelle beobachtet, als Ladungsströme ansehen, die aufhören, wenn die Potentialdifferenzen an den Doppelschichten der äußeren Potentialdifferenz das Gleichgewicht halten. Diese Ströme können aber auch Leitungsströme sein. Es unterliegt nach den früher auseinandergesetzten Versuchen von Warburg gar keinem Zweifel, dass sich an den Quecksilberoberflächen Salze dieses Metalles bilden, und auch bei schnellem Tropfen wirkt, wie Paschen nachgewiesen hat, der Elektrolyt chemisch auf das Quecksilber ein. Wird nun ein Capillarelektrometer mit einer Elektricitätsquelle in Berührung gebracht, so wird an der Kathode die Quecksilberlösung verdünnter, an der Anode dagegen concentrierter. Das Capillarelektrometer wird also ein Concentrationselement. Der vermeintliche Ladungsstrom, den man nach Warburg als einen Leitungsstrom zu betrachten hätte, wird daher aufhören, sowie das durch die verschiedene Concentration der Lösungen an den Elektroden bedingte Potentialgefälle, das, wie die oben entwickelte Theorie der Concentrationsströme unmittelbar erkennen lässt, dem äußeren Potentialgefälle entgegengesetzt ist, dem letzteren das Gleichgewicht hält.

Warburg hat gezeigt, dass sich unter dieser Voraussetzung eine vollständig befriedigende Theorie der capillarelektrischen Erscheinungen entwickeln lässt, deren Auseinandersetzung uns hier zu weit führen würde. Warburg ist nicht der Meinung, dass der von ihm hervorgehobene

Umstand der allein ausschlaggebende ist, er meint vielmehr, dass die Erscheinungen, die wir an Capillarelektrometern und Tropfelektroden beobachten, auf ein Zusammenwirken der Ladungs- und der Leitungsströme zurückzuführen seien. Leider haben die Untersuchungen von Planck über die Schlüsse, zu denen der Entropiesatz bezüglich der uns augenblicklich beschäftigenden Frage führt, keine Entscheidung zwischen den beiden Theorien erbracht: die aus dem Entropiesatze abgeleiteten Formeln sind mit beiden Theorien verträglich. Experimentaluntersuchungen von G. Meyer haben jedoch zur Kenntnis von Erscheinungen geführt, die in bedeutsamer Weise zugunsten der Warburg'schen Theorie sprechen.

Schon Griffith hat beobachtet, dass, wenn man zu der verdünnten Schwefelsäure eines kurz geschlossenen Capillarelektrometers Quecksilbersulfat hinzufügt, die Oberflächenspannung des Quecksilbers vermindert wird. Die Wirkung des Quecksilbersulfates ist verschieden, je nach der Zusammensetzung des Elektrolyten, in den die Capillare taucht, sie nimmt ferner mit steigender Menge des hinzugefügten Salzes ab. G. Meyer hat diese Erscheinung bestätigt. Er dehnte ferner die Versuche auf Metallamalgame aus und fand, dass die Oberflächenspannung derselben nicht ausnahmslos durch den Zusatz eines Salzes des in dem Amalgam enthaltenen Metalles vermindert wird, sondern dass in einigen Fällen gar keine Änderung der Oberflächenspannung zu constatieren ist. Auf einen unter Cyankaliumlösung befindlichen Quecksilbermeniscus ist der Zusatz von Quecksilbercyanür ganz wirkungslos, offenbar weil infolge der Entstehung von Kaliumquecksilbercyanür keine Quecksilberionen in die Lösung gelangen. Cadmiumamalgam unter Essigsäure, Salzsäure, oder Bittersalzlösung ändert seine Oberflächenspannung nicht, wenn man das Acetat das Chlorid oder das Sulfat das Cadmium den genannten Elektrolyten hinzufügt.

Der normale Vorgang in einem kurz geschlossenen Capillarelektrometer würde nach der Theorie von Warburg der sein, dass sich die Oberflächenspannung an der Kathode vergrößert, da die Concentration der Quecksilberlösung daselbst sinkt, an der Anode hingegen, wo die Quecksilberlösung concentrierter wird, müsste die Oberflächenspannung kleiner werden.

Benützt man statt des reinen Quecksilbers ein Amalgam, so müsste dasselbe eintreten, da dann an der Kathode die Lösung des betreffenden Metallsalzes verdünnter, an der Anode dagegen concentrierter wird.

Es ist nun eine alte Erfahrung, dass, wenn man ein Capillarelektrometer mit steigender elektromotorischer Kraft polarisiert, die Oberflächenspannung an der Kathode steigt, um nach Erreichung eines Maximum wieder abzunehmen und schließlich constant zu bleiben.

Bei Anwendung von Quecksilber unter Cyankaliumlösung fehlt der ansteigende Ast der Oberflächenspannung, dieselbe sinkt sofort, wie schon Gore beobachtet hat. G. Meyer hat ferner ganz allgemein nachweisen

können, dass für die Oberflächenspannung der ansteigende Ast stets zu constatieren ist, wenn der Zusatz eines Salzes des in dem Amalgam enthaltenen Metalles die Oberflächenspannung erniedrigt. Für alle Combinationen jedoch, wo der Salzzusatz ohne Einfluss auf die Oberflächenspannung ist, fehlt der ansteigende Ast. Die Warburg'sche Theorie erklärt diese Erscheinung sehr einfach. Durch die kathodische Polarisation wird eben das Salz des Quecksilbers oder des Metalles hinweggeschafft, die Oberflächenspannung muss also steigen in allen Fällen, wo der Salzzusatz ohne Polarisation eine Erniedrigung der ersteren bedingt.

Bei anodischer Polarisation müsste die Oberflächenspannung vermindert werden. Unterbricht man den Strom, so bleibt der Meniscus an der einmal erreichten Stelle stehen. Dreht man nun den Strom um, so dass der Meniscus kathodisch polarisiert wird, so geht derselbe erst langsam auf den Nullpunkt zurück, gleich als ob die kathodische Polarisation irgend etwas fortschaffte, das durch die anodische Polarisation an dem Meniscus entstanden war. Erst dann stellt sich der Meniscus bei weiterer Polarisation von neuem ein.

Verwendet man statt der üblichen Schwefelsäure in dem Capillarelektrometer die Lösung eines Alkalisalzes, so entsteht an der Kathode Alkalihydrat, durch welches die Oberflächenspannung nachweislich vergrößert wird.

Der absteigende Ast der die Oberflächenspannung als Function der polarisierenden Potentialdifferenzen darstellenden Curve lässt sich durch die v. Helmholtz'sche Theorie nur schwierig erklären; die Theorie von Warburg legt den Gedanken nahe, dass die Abnahme der Oberflächenspannung an der Kathode auf die Bildung von Amalgamen zurückzuführen sei; sind die letzteren concentriert genug, um elektromotorisch wie die reinen Metalle zu wirken, so müsste die Oberflächenspannung constant bleiben, und das Capillarelektrometer würde ein Element repräsentieren von dem Schema:

Quecksilber	Salzlösung	Amalgam des in dem Salze enthaltenen Metalles.

Demnach müsste die Spannung (E_1), von welcher ab die die Oberflächenspannung als Function der polarisierenden Kraft darstellende Curve geradlinig und der Abscissenachse parallel verläuft, der elektromotorischen Kraft des oben genannten Elementes (E_2) gleich sein. Das ist nun nach den Messungen von G. Meyer in der That mit großer Annäherung der Fall:

	E_2	E_1
Hg | K HO | Hg K	1·925 Volt	2·000 Volt
Hg | K Cy | Hg K	1·535 „	2·000 „
Hg | Zn SO_4 | Hg Zn	1·329 „	1·340 „
Hg | Na_2CO_3 | Hg Na	2·134 „	2·000 „
Hg | K_2SO_4 | Hg K	2·256 „	2·390 „

Ein auf dem Maximum der Oberflächenspannung befindliches Capillarelektrometer repräsentiert nach Warburg ein Element:

Quecksilber | Elektrolyt | Quecksilbersalz | Quecksilber

wobei man den auf die maximale Oberflächenspannung gebrachten Kathodenmeniscus durch eine schnell tropfende Elektrode ersetzen kann, da die Menge des an einer mit genügender Geschwindigkeit tropfenden Elektrode gebildeten Quecksilbersalzes nur eine minimale sein kann.

Lässt man nun zwei Tropfelektroden, von denen die eine mit reinem Quecksilber, die andere mit einem flüssigen Amalgam beschickt ist, dessen Concentration genügend groß ist, um es elektromotorisch mit dem Metalle identificieren zu können, neben einander in demselben Elektrolyten spielen, so muss die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden nach der Theorie von v. Helmholtz die Contactpotentialdifferenz zwischen dem Quecksilber und dem in dem Amalgam enthaltenen Metalle geben, und zwar müsste dieselbe von der chemischen Zusammensetzung des benützten Elektrolyten vollkommen unabhängig sein. Nach der Theorie von Warburg hingegen repräsentieren die beiden Elektroden ein Element von der Zusammensetzung:

Quecksilber	Elektrolyt	Quecksilbersalz	Quecksilber
+ Amalgam	Elektrolyt	Metallsalz	Amalgam

d. h. die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden enthält außer der Contactpotentialdifferenz zwischen den beiden Metallen noch die Spannung zwischen den beiden Metallen in dem Elektrolyten, bevor dieselben mit den Lösungen ihrer Salze bedeckt sind, welche mit dem Elektrolyten die Säure gemein haben. Letztere Spannung muss jedenfalls von der chemischen Zusammensetzung des Elektrolyten abhängen. G. Meyer fand denn auch in der That bedeutende Unterschiede für die Spannung zwischen den beiden in verschiedenen Elektrolyten spielenden Tropfelektroden:

Quecksilber | Zinkamalgam:

Kaliumjodid	+ 0·230
Natronhydrat	+ 0·280
Salzsäure	+ 0·184
Schwefelsäure	+ 0·432
Kaliumcyanid	+ 0·211
Natriumcarbonat	+ 0·427

Quecksilber | Kupferamalgam:

Jodkalium	+ 0·115
Natronhydrat	— 0·064
Magnesiumsulfat	+ 0·120
Salzsäure	+ 0·152
Schwefelsäure	+ 0·166
Kaliumcyanid	— 0·030
Natriumcarbonat	+ 0·068

Die **Warburg**'sche Theorie ist also jedenfalls nicht a limine abzuweisen, und bis zur vollständigen Klärung der theoretischen Fragen sind alle mittelst Capillarelektrometern oder Tropfelektroden gemessenen Potentialdifferenzen zwischen einem Metalle und einer Flüssigkeit mit einiger Vorsicht aufzunehmen.

Ostwald hat in Würdigung aller dieser Schwierigkeiten vorgeschlagen, die Potentialdifferenzen gegen eine Normalelektrode zu messen. Als solche empfiehlt sich mit Calomel überschichtetes Quecksilber unter einer normalen Lösung von Kaliumchlorid. Die Potentialdifferenz an dieser Normalelektrode wurde von **Ostwald**, **Paschen** und **Rothmund** übereinstimmend zu 0·560 Volt ermittelt.

IV. ABSCHNITT.

DIE GALVANISCHE POLARISATION.

Polarisation und Übergangswiderstand. Gautherot und Ritter machten in den Jahren 1802 und 1803 die Beobachtung, dass Platin- oder Golddrähte, die in Salzlösungen als Elektroden gedient haben, nach der Loslösung von der den primären Strom liefernden Kette elektromotorisch wirken. Ritter hatte sogar eine auf dieser Wahrnehmung beruhende Ladungsbatterie aus Scheiben von nicht oxydablen Metallen, zwischen denen sich mit Salzlösung getränkte Tuchscheiben befanden, construiert. Leitete man durch die Säule den Strom einer Voltaischen Batterie, so beobachtete man nach der Unterbrechung des primären Stromes einen demselben entgegengesetzten Strom, der unter Umständen kräftig genug war, um angesäuertes Wasser zu zersetzen. Volta sowohl wie Becquerel erklärten die Entstehung dieses Stromes durch die Zersetzung, der die Salze unter dem Einflusse des primären Stromes verfallen, und zwar meinten sie, die Gase, die während der Zersetzung an den Elektroden auftreten, seien ganz wirkungslos; das den Secundärstrom in Bewegung setzende Agens sei die chemische Differenz zwischen den durch den Strom zu den entgegengesetzten Polen geführten Säuren und Basen.

Da die galvanischen Messmethoden damals noch recht unvollkommen waren, so hegte man ziemlich unklare Vorstellungen über die fraglichen Erscheinungen; darüber kam man jedoch ziemlich schnell ins Reine, dass die Trennung der Säuren und Basen allein nicht den Secundärstrom hervorrufen könne, denn man beobachtete denselben auch bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure. Da hier die einzige Wirkung des Stromes die Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff an den beiden Elektroden, sowie eine Änderung der Concentration der Säure an denselben ist, so musste man entweder die genannten Gase als Erreger des Secundärstromes ansehen, oder man musste sich zu der ziemlich unwahrscheinlichen und für den damaligen Stand der Kenntnisse ganz auszuschließenden Voraussetzung bequemen, dass allein die Concentrationsunterschiede der Säure an den Elektroden zu der Entstehung des Secundärstromes Anlass geben. Letztere Annahme ließ sich zum Überflusse durch schlagende Beweise widerlegen.

Marianini wies nach, dass man aus einer geladenen Ritter'schen Säule die Tuchscheiben entfernen und durch neue ersetzen, die Metallscheiben abwaschen und abtrocknen kann, ohne dass der Secundärstrom

verschwindet. Golding Bird fand, als er einen Strom durch verdünnte Schwefelsäure geleitet hatte, dass man die Säure entfernen, das Gefäß auswaschen kann, und dass dennoch die Elektroden beim Eintauchen in frische Schwefelsäure einen kräftigen Secundärstrom liefern.

Es bleibt also danach nur die Annahme übrig, dass die auf den Polplatten abgelagerten Gase elektromotorisch wirken, und zwar müsste sich eine mit Wasserstoff beladene Platinplatte positiv, eine mit Sauerstoff beladene dagegen negativ gegen eine reine Platinplatte verhalten. Mit dieser Anschauung im Einklange stand die Beobachtung, dass alles, was die Gasschicht zerstört, seien es chemische Agentien oder Wärme, auch die Intensität des Secundärstromes herabsetzt. Taucht man z. B. die mit Wasserstoff beladene Platinplatte in Chlor oder Brom, so verschwindet der Secundärstrom sehr schnell.

Die Schwächung des primären Stromes, die mit dem Zustandekommen der den Secundärstrom bedingenden elektromotorischen Kraft eintreten muss, glaubte man lange einem eigenthümlichen Widerstande an den Elektroden zuschreiben zu sollen. Besonders Fechner und Poggendorff waren bemüht, die Größe dieses Übergangswiderstandes, wie man ihn nannte, zu bestimmen.

Denken wir uns eine Kette von der elektromotorischen Kraft E und dem Widerstande R in einen Stromkreis eingeschaltet, dessen Widerstand einschließlich den der Zersetzungszelle r betragen möge. Bezeichnen wir endlich den vermeintlichen Übergangswiderstand mit w, so ist nach dem Ohm'schen Gesetze die Stromintensität gegeben durch den Ausdruck:

$$J = \frac{E}{R + r + w}$$

Fechner tauchte als Erreger eine Zink- und eine Kupferplatte in angesäuertes Wasser und veränderte die Stromintensität dadurch, dass er entweder verschiedene Drahtlängen einschaltete oder dass er die Erregerplatten in verschiedene Entfernungen von einander brachte. Dabei ergab sich nun, dass er, um mit dem Ohm'schen Gesetze in Einklang zu kommen, stets einen Widerstand w einschalten musste, der nicht constant war, sondern bei verschiedenen Versuchsbedingungen verschieden ausfiel. Ist der Widerstand des äußeren Schließungskreises gering, so ist der Übergangswiderstand angenähert constant. Derselbe nimmt aber zu, sowie man den Widerstand des äußeren Schließungskreises vermehrt. Der Übergangswiderstand nimmt ferner ab mit zunehmender Größe der Erregerplatten, sowie mit zunehmender Leitfähigkeit des Elektrolyten. Endlich fand schon Fechner, dass der vermeintliche Übergangswiderstand erst schnell, dann langsamer bis zu einem Maximum ansteigt, das sich nicht weiter verändert.

Es liegt auf der Hand, dass alle diese Erscheinungen auch ohne die Annahme eines Übergangswiderstandes erklärt werden können, wenn man annimmt, dass zwischen den Elektroden infolge der Zersetzung der

leitenden Flüssigkeit eine secundäre elektromotorische Kraft geweckt wird. Poggendorff glaubte diesen Einwand beseitigen und einen unzweideutigen Beweis für die Existenz des Übergangswiderstandes erbringen zu können, wenn er durch den Elektrolyten Wechselströme leitete, allein auch da ist eine Zersetzung des Elektrolyten und somit die Existenz einer elektromotorischen Gegenkraft nicht vollkommen ausgeschlossen.

Es war besonders Lenz, der die Annahme eines Übergangswiderstandes nicht allein für überflüssig, sondern auch für unhaltbar erklärte, da man demselben ziemlich unwahrscheinliche Eigenschaften zuschreiben müsse, während die Annahme einer elektromotorischen Gegenkraft die Erscheinungen in der ungezwungensten Weise erklärt.

Leitet man den Strom einer Kette von der elektromotorischen Kraft E und dem Widerstande W durch eine Rheostatenlänge von dem Widerstande R, so ist die Intensität des Stromes:

$$J = \frac{E}{W + R}.$$

Schaltet man nun in den Stromkreis eine Zersetzungszelle ein — Lenz benützte blanke Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure — so wird sich die Stromintensität ändern infolge des Widerstandes λ der Zersetzungszelle, der hinzukommt, infolge der elektromotorischen Gegenkraft p, die auftritt, und des Übergangswiderstandes w, dessen Existenz wir zunächst noch einmal annehmen wollen. Um also dieselbe Stromintensität zu erhalten, muss man eine kleinere Rheostatenlänge r einschalten, die gegeben sein wird durch die Beziehung:

$$J = \frac{E - p}{W + r + \lambda + w}$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergiebt sich:

$$w + \frac{p}{J} = R - r - \lambda$$

Ändert man den Widerstand der Zersetzungszelle, so dass er statt λ gleich $n\lambda$ ist, so beträgt die Rheostatenlänge, die entfernt werden muss, um wieder dieselbe Stromintensität zu erhalten, nach den Messungen von Lenz genau $(n - 1)\lambda$. Die Versuche von Lenz ergaben ferner, dass mit großer Annäherung:

$$w + \frac{p}{J} = \frac{C}{J}$$

ist, wo C eine Constante bezeichnet. Nehmen wir nun an, es existiere keine elektromotorische Gegenkraft, die ganzen Erscheinungen würden mithin durch den Übergangswiderstand bedingt, so muss:

$$w = \frac{C}{J}$$

sein, d. h. der Übergangswiderstand müsste der Stromintensität verkehrt proportional sein. Diese bereits von Poggendorff aufgefundene Beziehung

erschien aber in so hohem Grade unwahrscheinlich, dass Lenz die entgegengesetzte Annahme machte, es gäbe keinen Übergangswiderstand, sondern nur eine elektromotorische Gegenkraft, für die er den Namen Polarisation vorschlug. Das Ohm'sche Gesetz nimmt demnach die Form an:

$$J = \frac{E - p}{W + r + \lambda}$$

So einfach liegen die Verhältnisse nun allerdings nicht, denn neuere Versuche von Richarz, sowie besonders von Koch und Wüllner haben wenigstens für kleine Elektroden die Existenz eines Übergangswiderstandes zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht.

Die Methode, welche am häufigsten zur Bestimmung der Polarisation bei geschlossenem Strome angewendet worden ist, beruht auf dem Ohm'schen Gesetze.

Bezeichnen wir die elektromotorische Kraft der polarisierenden Kette mit E, mit p die elektromotorische Gegenkraft der Polarisation, mit W den Widerstand der Batterie und der Zersetzungszelle sowie der Leitungen, mit r_1 und r_2 schließlich zwei Rheostatenlängen, die den Stromintensitäten J_1 und J_2 entsprechen, so erhalten wir nach dem Ohm'schen Gesetze:

$$J_1 = \frac{E - p}{W + r_1}; \quad J_2 = \frac{E - p}{W + r_2}$$

also:

$$E - p = \frac{r_1 - r_2}{\frac{1}{J_1} - \frac{1}{J_2}}$$

Schalten wir die Zersetzungszelle aus und neue Rheostatenlängen r_1' und r_2' ein, die den Stromintensitäten J_1' und J_2' entsprechen, so ist:

$$J_1' = \frac{E}{W + r_1'}; \quad J_2' = \frac{E}{W + r_2'}$$

also

$$E = \frac{r_1' - r_2'}{\frac{1}{J_1'} - \frac{1}{J_2'}}$$

Sind die Widerstände in Ohm und die Stromintensitäten in Ampères gemessen, so erhält man E — p und E in Volt. Dividieren wir den Ausdruck für E — p durch den für E, so ergiebt sich:

$$p = E \left\{ 1 - \frac{r_1 - r_2}{r_1' - r_2'} \frac{\frac{1}{J_1'} - \frac{1}{J_2'}}{\frac{1}{J_1} - \frac{1}{J_2}} \right\}$$

oder wenn man nach dem Vorgange von Wheatstone die eingeschalteten Rheostatenlängen so abgleicht, dass:

$$J_1 = J_1' \text{ und } J_2 = J_2'$$

ist:

$$p = E \left\{ 1 - \frac{r_1 - r_2}{r_1' - r_2'} \right\}$$

Bei näherer Untersuchung fand nun aber Richarz, dass eine der den obigen Rechnungen zugrunde liegenden Voraussetzungen nicht zutrifft: entweder die Polarisation oder der Widerstand der Zersetzungszelle ändert sich mit der Stromintensität. Richarz selber meinte, die Polarisation bliebe constant, der Widerstand jedoch steige mit fallender Stromintensität besonders bei Anwendung kleiner Elektroden durch die Ausbildung eines mit abnehmender Stromintensität schnell zunehmenden Übergangswiderstandes, welchen zu messen Koch und Wüllner unternahmen.

Dieselben wendeten bei ihren Messungen eine Modification der Beetz'schen Methode an, insofern sie die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden und jeder derselben gegen eine nicht polarisierte Platte bei geschlossenem Strome ermittelten. Bezeichnen wir die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden mit D, die Polarisation mit p, den Widerstand der Zersetzungszelle mit W, die Stromintensität endlich mit i, so ist nach dem Ohm'schen Gesetze:

$$\frac{D - p}{i} = W$$

Die gemessene Gesammtpolarisation soll nun gleich sein der reinen Polarisation π, vermehrt um die durch den Übergangswiderstand an den Elektroden hervorgerufene Potentialdifferenz $u i$, also:

$$p = \pi + u i$$

Setzen wir voraus, der Übergangswiderstand u sei dem specifischen Widerstande der elektrolytischen Flüssigkeit proportional, also:

$$u = \varphi \lambda \text{ und } W = k \lambda$$

so erhalten wir:

$$p = \pi + \varphi i \lambda = \pi + \varphi \lambda \frac{D - p}{k \lambda} = \pi + \varphi \frac{D - p}{k} = \pi + a (D - p)$$

wenn $\frac{\varphi}{k} = a$ gesetzt wird. Diese Beziehung lässt sich leicht in die Form bringen:

$$p = R + S D$$

wo:

$$R = \frac{\pi}{1 + a}; \; S = \frac{a}{1 + a}$$

zu setzen ist. Demnach wird:

$$\pi = \frac{R}{1 - S} \text{ und } a = \frac{S}{1 - S}$$

Koch und Wüllner polarisierten Platinelektroden, deren Oberfläche 0·16, 0·95 und 1·58 Mm^2 betrugen, unter Anwendung verschiedener Potentialdifferenzen und in Schwefelsäure von verschiedener Concentration. Bei Berechnung der Constanten der obigen Gleichungen für die verschieden concentrierten Säuren und die Elektroden von verschiedener

Oberfläche ergab sich das π, also die elektromotorische Gegenkraft der Polarisation, im Mittel zu 3·774 Volt für sämmtliche Elektroden und Concentrationen der elektrolysierten Säure.

Das „a", welches den Übergangswiderstand normiert, ist von der Concentration der elektrolysierten Säure unabhängig, ändert sich aber mit der Oberfläche der Elektroden, und zwar ist es um so größer, je kleiner die Elektrodenoberfläche ist. Für die Übergangswiderstände „u" fanden Koch und Wüllner die folgenden Werte:

Concentration der Lösung	0·16 Mm²	0·95 Mm²	1·58 Mm²
1%	716 Ohm	174 Ohm	115 Ohm
10%	84·2 „	20·3 „	13·4 „
20%	49·9 „	12·1 „	8·0 „
30·4%	46·0 „	11·2 „	7·4 „
42%	49·6 „	12·00 „	8·0 „

An Platten von 500 Mm² Oberfläche ergab sich der Übergangswiderstand unmerklich klein, wie aus der schnellen Abnahme desselben mit zunehmender Elektrodenfläche von vornherein zu erwarten war. Die Werte für die Polarisation lassen sich dann mit großer Annäherung durch eine Formel von der Gestalt:

$$p = P - C\,\alpha^{-D}$$

darstellen. Für das P, also das von der Potentialdifferenz unabhängige Maximum der Polarisation, fanden Koch und Wüllner:

10%ige Lösung	. . . .	3·700 Volt
20 „ „	. . . .	3·700 „
30·4 „ „	. . . .	3·700 „
42 „ „	. . . .	3·975 „

d. h. sehr angenähert denselben Wert wie für die Elektroden von kleiner Oberfläche.

Dieser Wert erregte Zweifel, da er bedeutend größer war als die von anderen Experimentatoren in leidlicher Übereinstimmung ermittelten Maximalpolarisationen. Allein alle neueren Beobachtungen drängen zu der Ansicht, dass das Maximum der Polarisation, falls man von einem solchen überhaupt reden kann, speciell für die Wasserstoff-Sauerstoff-Polarisation in verdünnter Schwefelsäure erst bei sehr viel höheren Stromintensitäten erreicht wird, als man bisher geglaubt hat. Es hat den Anschein, als ob man speciell der Wasserstoffpolarisation jeden beliebig hohen Wert geben kann, wenn man mit genügend starken Strömen, also genügend hohen Potentialdifferenzen polarisiert. Wir kommen auf diese Frage alsbald zurück.

Thermodynamische Theorie der Polarisation. Es wird sich empfehlen, um in dem Gewirre von Beobachtungen, oft sogar einander widersprechenden Beobachtungen nicht den Überblick zu verlieren, in

erster Linie zu untersuchen, zu welchen Schlüssen die beiden Hauptsätze der Thermodynamik bezüglich der Polarisation führen.

Wir denken uns die verdünnte Lösung eines Elektrolyten zwischen zwei Platinelektroden. Leitet man durch die Zersetzungszelle einen Strom, so tritt Polarisation auf, die durch die Änderung der freien Energie gegeben wird, welche durch den Austritt der Ionen aus der Lösung und ihren Übertritt in die Elektroden verursacht wird. Bleibt die Temperatur constant, so beträgt die gesammte Änderung der freien Energie:

$$\delta U - T \delta S$$

wenn U die Gesammtenergie, S die Entropie und T die absolute Temperatur des Systemes bezeichnet.

Betrachten wir die Elektroden als feste Lösungen der Ionen, so können wir auf dieselben die von **Planck** für die Entropie verdünnter Lösungen abgeleiteten Formeln unmittelbar anwenden. Es sei die Concentration des Kation in der Kathode C_1, in der die Kathode bespülenden tropfbar flüssigen Lösung c_1, so ist die Entropie der Kathode:

$$n_0 (s_0 - \log. C_0) + n_1 (s_1 - \log. C_1)$$

und die der Lösung:

$$\nu_0 (\sigma_0 - \log. c_0) + \nu_1 (\sigma_1 - \log. c_1) + \nu_1 (\sigma_2 - \log. c_1) + \nu_3 (\sigma_3 - \log. c_3)$$

Die mit dem Index o bezeichneten Größen beziehen sich auf die Lösungsmittel, d. h. die Elektrodensubstanz beziehlich das Wasser; die mit dem Index 1 versehenen auf die Kationen, die mit dem Index 2 auf die Anionen, die mit dem Index 3 endlich auf den nicht dissociierten Elektrolyten. Die Größen n beziehlich ν geben die Anzahl der Molekeln beziehlich der Ionen in der Elektrode beziehlich in der flüssigen Lösung, s beziehlich σ die Entropie einer Molekel beziehlich eines Ion in der Elektrode beziehlich in der tropfbar flüssigen Lösung.

Tritt die Menge δn des Kation aus der Lösung in die Kathode über, so ändert sich die Entropie der Lösung um den Betrag:

$$- (\sigma_1 - \log. c_1) \delta n$$

und die der Kathode um:

$$+ (s_1 - \log. C_1) \delta n$$

so dass wir für die Änderung der freien Energie an der Kathode erhalten:

$$\delta U - T \{s_1 - \sigma_1 - \log. C_1 + \log. c_1\} \delta n$$

Ist δn gleich der der Elektricitätsmenge 1 entsprechenden Ionenmenge, so giebt der letzte Ausdruck die kathodische Polarisation.

Durch ganz analoge Überlegungen erhält man für die anodische Polarisation:

$$\delta U' - T \{s_2 - \sigma_2 - \log. C_2 + \log. c_2\} \delta n$$

Die Summe der anodischen und der kathodischen Polarisation giebt dann die Gesammtpolarisation.

Polarisation in den Lösungen der Salze der Schwermetalle. Wir wollen zunächst annehmen, das Kation des gelösten Elektrolyt sei ein das Wasser nicht zersetzendes Metall. Die in die Kathode eingedrungenen Metallionen werden sich daselbst durch partielle Umladung in elektrisch neutrale Metallmolekeln verwandeln, wodurch eine Änderung der freien Energie im Betrage von:

$$\delta U'' - T \left\{ s_m - \log C_m - s_1 + \log. C_1 \right\} \delta n$$

bedingt wird. Die mit dem Index „m" versehenen Größen beziehen sich auf die elektrisch neutralen Metallmolekeln. Wir erhalten demnach für die kathodische Polarisation:

$$\Sigma \delta U - T \left\{ s_m - \log. C_m - \sigma_1 + \log. c_1 \right\} \delta n$$

Dieselbe wird um so größer sein, je kleiner die Concentration der Kationen in der Lösung, je größer die Concentration der elektrisch neutralen Molekeln in der Elektrode ist.

Man könnte hier zunächst den Einwand erheben, dass solange $C_m = o$ ist, solange also von dem Kation noch nichts aus der Lösung in die Elektrode übergeführt ist, die kathodische Polarisation unendlich groß sein müsste. Dem gegenüber ist zu bemerken, dass der Fall $C_m = o$ nie eintreten kann, da die Elektrode nach den Beobachtungen von Warburg Platinionen in die Lösung entsendet und aus thermodynamischen Gründen solange entsenden muss, als die Auflösung des Platin eine größere Änderung der Entropie bedingt als dessen Ausfällung. Das Vorhandensein der Platinionen in der die Elektroden bespülenden tropfbar flüssigen Lösung bedingt, dass in der Zersetzungszelle auch bei den schwächsten Potentialdifferenzen zwischen den Elektroden ein Leitungsstrom zustande kommt, dessen Dauer allerdings eine begrenzte ist. Denn da durch den Strom die Concentration der Platinionen an der Kathode verringert, an der Anode hingegen vergrößert wird, so bildet sich in der Zersetzungszelle ein Concentrationsgefälle und dadurch eine der polarisierenden Potentialdifferenz entgegengesetzte Potentialdifferenz aus. Der Strom wird also die Zersetzungszelle nur solange durchfließen können, bis das durch denselben hervorgerufene Concentrationsgefälle eine der ursprünglichen gleiche Potentialdifferenz bedingt: dann tritt Gleichgewicht ein. Steigert man die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden, so wird der Strom von neuem zu fließen beginnen, zugleich aber wird auch das Concentrationsgefälle größer werden, bis sich aufs neue Gleichgewicht hergestellt hat, wenn die dem nunmehrigen Concentrationsgefälle entsprechende Potentialdifferenz der ursprünglichen gleich ist.

Es werden sich also bei der Polarisation mit schwachen Potentialdifferenzen zunächst nur Platinionen an der Kathode ausscheiden, denen sich erst mit steigender Potentialdifferenz die Kationen des aufgelösten

Salzes beimengen. Der strengere thermodynamische Ausdruck für die kathodische Polarisation würde also lauten:

$$\Sigma \delta U - T\,(s_{Pt} - \log . C_{Pt} - \sigma_{Pt} + \log . c_{Pt})\,\delta n_1$$
$$- T\,(s_m - \log . C_m - \sigma_1 + \log . c_1)\,\delta n_2$$

$\delta n_1 + \delta n_2$ muss gleich der der Elektricitätsmenge 1 entsprechenden Ionenmenge sein.

Über die Potentialdifferenz, die neben der Abscheidung der Platinionen auch die der Kationen des gelösten Salzes bedingen wird, lässt sich nur das aussagen, dass dieselbe um so kleiner sein wird, je weniger von dem Kation an der Elektrode abgeschieden ist, und dass dieselbe mit steigender Concentration der Metallmolekeln in der Kathode steigt. Diese Steigerung der kathodischen Polarisation kann nun aber nicht ins Unbegrenzte fortgehen, sondern erreicht ihre Grenze, wenn die Platinelektrode mit einer molecularen Schicht des Metalles überzogen ist. Dann wird $C_m = \text{const.}$, so dass, da auch c_1 im wesentlichen constant ist, die kathodische Polarisation einen nur von der chemischen Natur des abgeschiedenen Metalles, sowie von der Concentration der Lösung abhängigen Grenzwert erreicht, der identisch sein muss mit der durch die Nernst'sche Theorie gegebenen Potentialdifferenz zwischen dem Metalle und der Lösung.

Diese Folgerung der Theorie hat Leblanc bestätigt. Als er den Wert der kathodischen Polarisation durch Vergleich mit einer Normalelektrode ermittelte, fand er, dass in Metall abscheidenden Lösungen die kathodische Polarisation bei zunehmender Potentialdifferenz zwischen den Elektroden schneller oder langsamer zu einem Werte anstieg, der bei weiterer Steigerung der polarisierenden Potentialdifferenz constant blieb. So ergab sich für eine normale Lösung von Cadmiumsulfat:

Elektromotorische Kraft der polarisierenden Kette	Kathodische Polarisation
1·830 Volt	— 0·070 Volt
1·934 „	+ 0·015 „
1·986 „	+ 0·055 „
2·038 „	+ 0·105 „
2·064 „	+ 0·130 „
2·090 „	+ 0·158 „
2·116 „	+ 0·162 „
2·142 „	+ 0·162 „
2·350 „	+ 0·165 „

Interessant ist die Beobachtung, dass sich in Silberlösungen schon bei den kleinsten elektromotorischen Kräften dieser nicht weiter veränderliche Wert der kathodischen Polarisation herstellt. So ergab sich für eine normale Silbernitratlösung:

Elektromotorische Kraft der polarisierenden Kette	Kathodische Polarisation
0·340 Volt	— 1·055 Volt
0·520 „	— 1·055 „
0 620 „	— 1·055 „
0·726 „	— 1·050 „
0·776 „	— 1·048 „
0·802 „	— 1·050 „
1·120 „	— 1·035 „

Die Werte für diese Maxima der kathodischen Polarisation betragen nach Leblanc:

		Π
Cd in $^1/_1$ norm. Cd SO_4-lösung	= + 0·16 Volt	+ 0·19 Volt
„ „ „ „ Cd Cl_2 -lösung	= + 0·18 „	
Co „ „ „ Co SO_4-lösung	= + 0·17 „	
Cu „ „ „ Cu SO_4-lösung	= — 0·56 „	— 0·60 „
Zn „ „ „ Zn SO_4-lösung	= + 0·515 „	+ 0·51 „
Ag „ „ „ Ag NO_3-lösung	= — 1·055 „	— 1·01 „

Neben den Polarisationswerten sind unter Π die von Ostwald für die Potentialdifferenzen zwischen den Metallen und den betreffenden Lösungen ermittelten Werte tabelliert; dieselben sind nahezu identisch. Leblanc hat des weiteren nachgewiesen, dass diese Polarisationswerte von dem Materiale der Elektroden vollkommen unabhängig sind, solange die Elektrode nicht die Lösung zersetzt.

Der Befund, dass die kathodische Polarisation mit der Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung identisch ist, lässt sich auf folgende Weise controlieren. Nach der oben entwickelten Theorie von Nernst ist diese Potentialdifferenz gegeben durch den Ausdruck:

$$\Pi = p_0 \ \log. \frac{P}{p}$$

wo P die Lösungstension des Metalles, p den osmotischen Druck des Kation in der Lösung bezeichnet. Die kathodischen Polarisationen müssten demnach, wie wir ja auch aus unserer Formel gefolgert haben, von der Concentration der Lösung abhängen, und zwar müssten sie um so kleiner sein, je größer die Concentration der Lösung ist und umgekehrt. Der Versuch hat das in der That bestätigt. In einer normalen Silbernitratlösung war für die kathodische Polarisation der Wert — 1·055 Volt gefunden worden. Derselbe müsste bei gleicher Temperatur — alle Angaben von Leblanc beziehen sich auf 20° — in einer verdünnteren Lösung größer sein. Leblanc fand in einer $^1/_{50}$ normalen Lösung:

Elektromotorische Kraft der polarisierenden Kette	Kathodische Polarisation
0·256 Volt	— 0·965 Volt
0·512 „	— 0·965 „
0·768 „	— 0·955 „
0·896 „	— 0·955 „

Für die anodische Polarisation erhalten wir durch analoge Betrachtungen:

$$\delta U = T\,(s_2 - \sigma_2 - \log.\, C_2 + \log.\, c_1)\,\delta n$$

da ja in der tropfbar flüssigen Lösung die Anionen dieselbe Concentration haben müssen wie die Kationen. Die Anionen laden sich gleichfalls in der Elektrode partiell um, so dass sie als elektrisch neutrale Molekeln zumtheil in der Anode verbleiben, zumtheil in die tropfbar flüssige Lösung übergehen. Beziehen sich s_a und C_a auf die in der Elektrode befindlichen elektrisch neutralen Zersetzungsproducte, so beträgt der durch die Umladung bedingte Verlust an freier Energie:

$$\delta U' - T\,(s_a - \log.\, C_a - s_2 + \log.\, C_2)\,\delta n$$

so dass wir für die anodische Polarisation den Wert erhalten:

$$\Sigma\delta U - T\,(s_a - \log.\, C_a - \sigma_2 + \log.\, c_2)\,\delta n$$

Treten endlich $\delta n''$ Molekeln der elektrisch neutralen Zersetzungsproducte aus der Elektrode in die tropfbar flüssige Lösung über, während $\delta n'''$ Molekeln in der Anode verbleiben, so erleidet die freie Energie eine weitere Änderung im Betrage von:

$$\delta U''' - T\,(\sigma_a + \log.\, c_a - s_a + \log.\, C_a)\,\delta n''$$

wenn σ_a und c_a die Entropie und die Concentration der elektrisch neutralen Zersetzungsproducte in der tropfbar flüssigen Lösung bezeichnen. Die anodische Polarisation beträgt demnach:

$$\Sigma\delta U - T\,(\sigma_a - \log.\, c_a)\,\delta n'' - T\,(s_a - \log.\, C_a)\,\delta n''' + T\,(\sigma_2 - \log.\, c_2)\,\delta n.$$

Dieser Ausdruck lehrt, dass die anodische Polarisation mit der Concentration der Zersetzungsproducte sowohl in der Elektrode als in der tropfbar flüssigen Lösung steigen muss. Die letztere wird allmählich ihr nicht weiter veränderliches Maximum erreichen, wenn die die Elektrode bespülende Lösung mit den Zersetzungsproducten gesättigt ist, wenn also die Gasentwicklung beginnt. Die Concentration der Zersetzungsproducte in der Elektrode ist, wie wir alsbald sehen werden, eine Function der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden.

Die Vorgänge an der Anode complicieren sich nun beträchtlich, wenn die primären elektrisch neutralen Zersetzungsproducte durch die Einwirkung des Wassers eine Umsetzung erleiden. Für den Fall der Elektrolyse eines Nitrates z. B. setzt sich bekanntlich die ursprünglich abgeschiedene Theilmolekel NO_3 mit dem Wasser zu Salpetersäure und Sauerstoff um nach der Gleichung:

$$NO_3 + {}^1\!/_2\, H_2O = \overset{+}{H} + \overset{-}{NO_3} + {}^1\!/_4\, O_2$$

d. h. es werden die Ionen der Salpetersäure in die Lösung geschafft, während sich die Anode mit elektrisch neutralem Sauerstoff beladet.

Wir wollen bei allen späteren Rechnungen der Übersichtlichkeit wegen die Entropie und die Concentration der chemischen Individuen in den Elektroden durch s und C mit dem beigesetzten chemischen Symbol

bezeichnen, während für die Bestandtheile der tropfbar flüssigen Lösung die Entropie und die Concentration in gleicher Weise durch die Buchstaben σ und c bezeichnet werden möge.

Wir erhalten dann also für die der obigen Umsetzung entsprechende Änderung der freien Energie:

$$\delta U' - T(\sigma_H - \log. c_H + \sigma_{NO_3} - \log. c_{NO_3})\,\delta n + T(s_{NO_3} - \log. C_{NO_3})\,\delta n$$
$$+ T(\sigma_{H_2O} - \log. c_{H_2O})\frac{\delta n}{2} - T(s_{O_2} - \log. C_{O_2})\frac{\delta n}{4}$$

für den Fall, dass der gesammte Sauerstoff in der Anode gelöst bleibt. Die anodische Polarisation wird demnach:

$$\Sigma\delta U - T(\sigma_H - \log. c_H)\,\delta n + T(\sigma_{H_2O} - \log. c_{H_2O})\frac{\delta n}{2}$$
$$- T(s_{O_2} - \log. C_{O_2})\frac{\delta n}{4}$$

Verbleiben von den $\frac{\delta n}{4}$ Molekeln Sauerstoff nur $\delta n'''$ Molekeln in der Anode, während $\delta n''$ in die tropfbar flüssige Lösung übertreten, so erhalten wir für anodische Polarisation:

$$\Sigma\delta U - T(\sigma_H - \log. c_H)\,\delta n + T(\sigma_{H_2O} - \log. c_{H_2O})\frac{\delta n}{2}$$
$$- T(s_{O_2} - \log. C_{O_2})\,\delta n''' - T(\sigma_{O_2} - \log. c_{O_2})\,\delta n''$$

und für die Gesammtpolarisation:

$$\Pi = \Sigma\delta U - T(s_m - \log. C_m - \sigma_1 + \log. c_1)\,\delta n - T(\sigma_H - \log. c_H)\,\delta n$$
$$+ T(\sigma_{H_2O} - \log. c_{H_2O})\frac{\delta n}{2} - T(s_{O_2} - \log. C_{O_2})\,\delta n'''$$
$$- T(\sigma_{O_2} - \log. c_{O_2})\,\delta n''$$

$\Sigma\delta U$ giebt die Zersetzungswärme des gelösten Salzes zu Metall, Sauerstoff und gelöster Säure. Durch die obige Formel erledigt sich die vermeintliche Entdeckung von F. Exner, dass die Polarisation sich aus dieser Zersetzungswärme berechnen lasse, derselben proportional sei. Das ist nur für den absoluten Nullpunkt der Temperatur möglich. Es geht aus unserer Formel des weiteren hervor, dass, solange es sich um die Salze starker Säuren handelt, für welche die Concentration der Wasserstoffionen an der Anode angenähert dieselbe ist, die anodische Polarisation von der chemischen Zusammensetzung des Anion unabhängig sein muss.

Hat die kathodische Polarisation ihren nicht weiter veränderlichen Grenzwert erreicht, so ist die Zunahme der Gesammtpolarisation mit steigender Potentialdifferenz zwischen den Elektroden dem Anwachsen der anodischen Polarisation zuzuschreiben. Letzteres wird zunächst ziemlich schnell vonstatten gehen, bis die Concentration des Sauerstoffes in der tropfbar flüssigen Lösung ihr der jeweilig herrschenden Temperatur entsprechendes Maximum erreicht hat, bis die die Anode bespülende Flüssigkeitsschicht mit Sauerstoff gesättigt ist, bis also die Gasentwicklung beginnt. Von da ab tritt eine Verlangsamung der Polarisationszunahme, mithin

also auch eine schnellere Steigerung der Stromintensität ein. Die diesem Punkte entsprechende Polarisation hat Leblanc für eine große Anzahl von Salzen ermittelt. Er meinte, in dem von ihm gemessenen „Minimum der Polarisation" ein Maß für die Haftintensität zwischen den Ionen und ihren elektrostatischen Ladungen gefunden zu haben, insofern er der Anschauung Raum gab, dass bei kleineren Potentialdifferenzen überhaupt keine Zersetzung des Elektrolyten eintreten könne. Dass dem nicht so ist, muss aus seinen eigenen Versuchen gefolgert werden. Leblanc fand z. B. für die kleinste Potentialdifferenz, welche durch eine normale Silbernitratlösung einen für sein Galvanometer messbaren Strom zu treiben vermochte, 0·70 Volt. Allein die oben auseinandergesetzten Versuche haben ergeben, dass die kathodische Polarisation bei Potentialdifferenzen, die weit unter diesem „Zersetzungspunkte" lagen, ihren nicht weiter veränderlichen Wert von — 1·05 Volt erreicht hatte. Daraus folgt, dass unter dem Einflusse dieser kleinen Potentialdifferenzen bereits soviel Silber an der Kathode abgeschieden war, dass die letztere elektromotorisch wie eine Silberelektrode wirkte. Dass die zu diesem Ende nöthigen Silbermengen minime sind, wissen wir aus den Versuchen von Oberbeck; es handelt sich aber nicht darum, ob viel oder wenig, sondern ob überhaupt Silber an der Kathode bei kleineren Potentialdifferenzen als 0·70 Volt abgeschieden wird. Letzteres haben Leblancs Versuche erwiesen, und dadurch wird die Deutung der besagten Potentialdifferenz als Zersetzungspunkt unzulässig.

Sehen wir nun zu, wie weit unsere theoretischen Folgerungen durch die Erfahrung bestätigt werden.

Zieht man von der Gesammtpolarisation die Potentialdifferenzen zwischen den Metallen und ihren Lösungen ab, so müssen sich nach unserer Formel für alle Salze, die an der Anode Sauerstoff und eine starke Säure liefern, die gleichen Differenzen ergeben. Setzen wir mit Ostwald:

$Zn \parallel Zn\,SO_4$	+ 0·51 Volt
$Cd \parallel Cd\,SO_4$ $Cd \parallel Cd\,(NO_3)_2$	+ 0·19 „
$Pb \parallel Pb\,(NO_3)_2$	— 0·10 „
$Ag \parallel Ag\,NO_3$	— 1·01 „

so erhalten wir für die besagten Differenzen nach Leblanc:

Zinksulfat:	2·35 — 0·51 = 1·84 Volt
Cadmiumsulfat:	2·03 — 0·19 = 1·84 „
Cadmiumnitrat:	1·98 — 0·19 = 1·79 „
Bleinitrat:	1·52 + 0·10 = 1·62 „
Silbernitrat:	0·70 + 1·01 = 1·71 „

Die Abweichung, welche das Bleinitrat zeigt, ist offenbar durch den Umstand zu erklären, dass sich an der Anode stets etwas Bleisuperoxyd

bildet, so dass infolge der Verminderung der Concentration des Sauerstoffes die Polarisation etwas zu niedrig ausfällt.

Bei der Polarisation mit höheren Potentialdifferenzen fand Jahn folgende elektromotorische Kräfte:

Kupfersulfat	1·660 Volt	Kupfernitrat	1·636 Volt
Zinksulfat	2·715 „	Silbernitrat	1·220 „
Cadmiumsulfat . . .	2·364 „	Bleinitrat	2·143 „
Kupferacetat	1·511 „	Bleiacetat	2·043 „
Zinkacetat	2·624 „		

Diese Werte beziehen sich auf die Temperatur des schmelzenden Eises.

Die Größe der Elektroden scheint von geringem Einflusse auf die Polarisation zu sein. Es ergab sich bei 0° für gelöstes Kupfersulfat zwischen Elektroden, deren Durchmesser 4, 3, 2 und 1 Cm. betrug:

4 Cm.	1·677 Volt
3 „	1·678 „
2 „	1·663 „
1 „	1·669 „

und ebenso für gelöstes Zinksulfat:

3 Cm.	2·761 Volt
2 „	2·751 „
1 „	2·743 „

Diese von Jahn mit Hilfe einer stromunterbrechenden Stimmgabel gemessenen Polarisationen repräsentieren keineswegs die Maxima der Polarisation, sind aber untereinander vergleichbar.

Auch hier ergiebt sich dieselbe Differenz, wenn man von den mit Hilfe der später zu besprechenden Temperaturcoefficienten auf 20° reducierten Polarisationen die Potentialdifferenzen zwischen den Metallen und ihren Lösungen abzieht:

Kupfersulfat:	1·593 + 0·60 = 2·193 Volt
Zinksulfat:	2·648 — 0·51 = 2·138 „
Cadmiumsulfat: . . .	2·297 — 0·19 = 2·107 „
Silbernitrat:	1·188 + 1·01 = 2·198 „

Für die Schwermetallsalze schwächerer Säuren, bei denen die Concentration der Wasserstoffionen an der Anode eine sehr viel geringere ist, muss auch die Polarisation kleiner sein, und zwar um denselben Betrag für alle Salze derselben schwachen Säure. Es liegen für derartige Salze keine Versuche von Leblanc vor, Jahns Messungen für die Polarisation in den Acetatlösungen bei höherer Potentialdifferenz bestätigen diese Folgerung:

Kupfersulfat	1·660 Volt	Zinksulfat	2·715 Volt
Kupferacetat . . .	1·511 „	Zinkacetat	2·624 „
	Δ = 0·149 Volt		Δ = 0·091 Volt

Bleinitrat	. . . . 2·143	Volt
Bleiacetat	. . . . 2·043	„
	Δ = 0·100	Volt

Subtrahiert man die Polarisationen in den Lösungen der Schwermetallsalze derselben Säure von einander, so heben sich die anodischen Polarisationen heraus, und man erhält die Differenz der kathodischen Polarisationen, d. h. die elektromotorische Kraft der aus den betreffenden Metallen und Lösungen zusammengesetzten Elemente. Die Leblanc'schen Werte entsprechen dieser Folgerung vollkommen:

		gefunden
Cu, Cu SO_4 ‖ Zn SO_4, Zn	= 2·35 — 1·28 = 1·07 Volt	1·10 Volt
„ „ ‖ Cd SO_4, Cd	= 2·03 — 1·28 = 0·75 „	0·68 „

Aus den von Jahn ermittelten Polarisationen ergiebt sich für 0°:

		Elektromotorische Kraft	
		gefunden	Aus der Polarisation berechnet
Cu, Cu SO_4	‖ Zn SO_4, Zn	1·096 Volt	1·058 Volt
„ „	‖ Cd SO_4, Cd	0·678 „	0·705 „
Ag_2, $Ag_2(NO_3)_2$	‖ Cu $(NO_3)_2$, Cu	0·436 „	0·416 „
„ „	‖ Pb $(NO_3)_2$, Pb	0·914 „	0·923 „
Cu, Cu $(NO_3)_2$	‖ Pb $(NO_3)_2$, Pb	0·492 „	0·507 „
Cu, Cu $(C_2H_3O_2)_2$	‖ Zn $(C_2H_3O_2)_2$, Zn	1·104 „	1·113 „
„ „	‖ Pb $(C_2H_3O_2)_2$, Pb	0·496 „	0·532 „
Pb, Pb $(C_2H_3O_2)_2$	‖ Zn $(C_2H_3O_2)_2$, Zn	0·603 „	0·579 „

Wie schon bemerkt, sind die von Jahn mit Hilfe einer den Strom unterbrechenden Stimmgabel ermittelten Polarisationswerte zwar untereinander vergleichbar, repräsentieren aber durchaus nicht die bei geschlossenem Strome in der Zersetzungszelle auftretenden Polarisationen.

Die kathodische Polarisation kann durch die Unterbrechung des Stromes in ihrem Werte nicht wesentlich verändert werden, wohl aber die an der Anode auftretende Polarisation. Hier kommen zunächst die nur von der Temperatur und dem Drucke abhängigen Entropien der einzelnen Zersetzungsproducte nicht in Betracht; ebensowenig die Concentration der in der tropfbar flüssigen Lösung absorbierten Zersetzungsproducte, die gleichfalls nur von der Temperatur und dem Drucke abhängen kann. Anders verhält es sich jedoch mit der Concentration der von der Anode occludierten Gase; dieselbe könnte möglicherweise von der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden abhängen, so dass die Polarisation mit steigender Stromintensität steigen würde, von einem Maximum der Polarisation also streng genommen nicht die Rede sein könnte. Leider sind die Werte für die Polarisation bei geschlossenem Strome für die Lösungen der Schwermetallsalze nur angenähert bestimmbar. Außerdem ist bei dem geringen Occlusionsvermögen des Platin für den Sauerstoff von vornherein ein nur geringer Einfluss der Stromintensität

auf die Polarisation zu erwarten. Messungen von Jahn und Frl. Hitchcock haben denn auch den erwarteten Einfluss der Stromintensität nicht mit voller Deutlichkeit erkennen lassen, so dass man in dem uns beschäftigenden Falle mit großer Annäherung die erhaltenen Werte als die von der Stromintensität unabhängigen Polarisationsmaxima betrachten kann. Es ergab sich für eine normale Lösung von Kupfersulfat bei den unter J verzeichneten Stromintensitäten:

Bei 0°

J		p	
0·034362	Amp. . . .	1·9794	Volt
0·034851	„ . . .	1·9988	„
0·046424	„ . . .	1·9518	„
0·047547	„ . . .	2·0000	„
	Mittel .	1·982	Volt

Bei 20°

J		p	
0·020272	Amp. . . .	1·6869	Volt
0·020810	„ . . .	1·7069	„
0·034276	„ . . .	1·7412	„
0·035540	„ . . .	1·7783	„
	Mittel .	1·728	Volt

Bei 40°

J		p	
0·021978	Amp. . . .	1·5621	Volt
0·022552	„	1·6184	„
0·034138	„	1·5619	„
0·049038	„	1·6258	„
	Mittel .	1·592	Volt

und ebenso für eine normale Lösung von Zinksulfat:

Bei 0°

J		p	
0·023191	Amp. . . .	2·9959	Volt
0·024798	„ . . .	2·9888	„
0·038584	„ . . .	3·0483	„
0·039356	„ . .	3·0616	„
	Mittel .	3·024	Volt

Bei 20°

J		p	
0·024703	Amp. . . .	2·8030	Volt
0·026287	„ . . .	2·8259	„
0·039754	„ . . .	2·8445	„
0·040495	„ . . .	2·8826	„
	Mittel .	2·839	Volt

Bei 40°

J		p	
0·027152	. . . . . .	2·6932	Volt
0·028255	. . . . . .	2·6934	„
0·042124	. . . . . .	2·7082	„
0·042558	. . . . .	2·7303	„
	Mittel .	2·706	Volt

Die Differenzen dieser Polarisationswerte betragen:

bei	0°	1·042	Volt
„	20°	1·111	„
„	40°	1·114	„

während dieselben der Theorie gemäß gleich 1·10 Volt sein sollten.

Setzen wir ferner mit Neumann:

$$Cu \mid Cu\,SO_4 = -\,0{\cdot}585 \text{ Volt}$$
$$Zn \mid Zn\,SO_4 = +\,0{\cdot}524 \text{ „}$$

so würde sich bei 20° für die anodische Polarisation ergeben:

2·313 Volt für Kupfersulfat
2·315 „ „ Zinksulfat

im Mittel also:

2·314 Volt.

Da Neumann für Cadmium und die normale Lösung seines Sulfates die Potentialdifferenz 0·162 Volt ermittelte, so müsste die Polarisation in einer normalen Cadmiumsulfatlösung bei 20° gleich:

2·476 Volt

sein. Directe Messungen ergaben:

J	p
0·014754 Amp.	2·4330 Volt
0·028434 „	2·4085 „
0·029991 „	2·4991 „
Mittel .	2·467 Volt

Die für die normalen Lösungen von Kupfersulfat und Zinksulfat erhaltenen Werte lassen sich noch auf einem anderen Wege controlieren. Es muss: $\alpha\, J\, p_{20}\, t$ die der Batterie bei 20° während der Zersetzung eines Moleculargewichtes des gelösten Salzes entzogene Wärmemenge repräsentieren. Aus den obigen Polarisationswerten berechnet sich:

$$\alpha\, J\, p_{20}\, t = 78{\cdot}60 \text{ Cal. für Kupfersulfat}$$
$$= 129{\cdot}13 \text{ „ „ Zinksulfat}$$

während Favre bei den früher ausführlich besprochenen Versuchen für dieselbe Wärmemenge:

76·06 Cal. beziehlich 132·98 Cal.

d. h. angenähert dieselben Werte fand.

Polarisation in verdünnten Säuren, Alkalisalzlösungen und Basen. Die Polarisation in der verdünnten Auflösung einer Sauerstoffsäure lässt sich auf folgende Weise berechnen.

An der Kathode werden Wasserstoffionen aus der Lösung in die Elektrode übergeführt, dieselben gehen daselbst durch partielle Umladung in elektrisch neutralen Wasserstoff über, der zumtheil in der Elektrode verbleibt, zumtheil in die tropfbar flüssige Lösung übertritt.

Die Änderung der freien Energie bei dem Übergange von δn Wasserstoffionen aus der Lösung in die Kathode beträgt:

$$\delta U - T\,(s_H - \log.\, C_H - \sigma_H + \log.\, c_H)\,\delta n$$

Da jedes Wasserstoffion eine halbe Molekel elektrisch neutralen Wasserstoffes liefert, so tritt bei der Umwandlung der Wasserstoffionen in Wasserstoffmolekeln eine weitere Änderung der freien Energie im Betrage von:

$$\delta U' - T\,(s_{H_2} - \log . C_{H_2})\,\frac{\delta n}{2} + T\,(s_H - \log . C_H)\,\delta n$$

ein, wenn der gesammte Wasserstoff in der Kathode verbleibt. Treten von den $\frac{\delta n}{2}$ Wasserstoffmolekeln $\delta n_1'''$ in die tropfbar flüssige Lösung über, so dass nur $\delta n_1''$ Molekeln in der Kathode verbleiben, so ändert sich die freie Energie um:

$$\delta U'' - T\,(\sigma_{H_2} - \log . c_{H_2} - s_{H_2} + \log . C_{H_2})\,\delta n_1''' \quad .$$

so dass wir schließlich für die kathodische Polarisation erhalten:

$$\Sigma\,\delta U + T\,(\sigma_H - \log . c_H)\,\delta n - T\,(s_{H_2} - \log . C_{H_2})\,\delta n_1'' - T\,(\sigma_{H_2} - \log . c_{H_2})\,\delta n_1'''$$

Für die anodische Polarisation haben wir einfach den bereits früher erhaltenen Wert einzusetzen; es ergiebt sich mithin für die Gesammtpolarisation:

$$\Pi = \Sigma\,\delta U - T\,(s_{H_2} - \log . C_{H_2})\,\delta n_1'' - T\,(\sigma_{H_2} - \log . c_{H_2})\,\delta n_1''' - T\,(s_{O_2} - \log . C_{O_2})\,\delta n_2'' - T\,(\sigma_{O_2} - \log . c_{O_2})\,\delta n_2''' + T\,(\sigma_{H_2O} - \log . c_{H_2O})\,\frac{\delta n}{2}$$

Dieselbe ist also gleich der Differenz der freien Energie des Wassers und seiner zumtheil in Platin, zumtheil in dem Elektrolyten gelösten gasförmigen Zersetzungsproducte. Die Polarisation wird zunächst mit steigender Potentialdifferenz zwischen den Elektroden schnell ansteigen, bis die die Elektroden bespülende Lösung mit den betreffenden Gasen gesättigt ist. Dann tritt mit beginnender Gasentwicklung an den Elektroden ein langsameres Wachsen der Polarisation und ein schnelleres Ansteigen der Stromintensität mit zunehmender Potentialdifferenz zwischen den Elektroden ein.

Da nach dem Henry-Dalton'schen Gesetze die Größen c_{H_2} und c_{O_2} mit steigendem Drucke steigen, so muss die der beginnenden Gasentwicklung entsprechende Potentialdifferenz gleichfalls mit steigendem Drucke steigen. Das haben W. v. Siemens sowie H. v. Helmholtz auch in der That nachgewiesen. Die Versuche des letzteren erbrachten sogar den Beweis dafür, dass die von der thermodynamischen Theorie verlangte Steigerung der Polarisation mit steigendem Drucke nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ mit der Erfahrung übereinstimmt. Er fand für die der beginnenden Gasentwicklung entsprechende Potentialdifferenz in verdünnter Schwefelsäure bei einem Drucke von 10 Mm Wasser 1·63 bis 1·64 Volt, während bei einem Drucke von 742 Mm Quecksilber die Polarisation der Theorie nach um 0·1305 Volt größer sein sollte. Die Gasentwicklung trat in der That erst bei 1·79—1·82 Volt auf.

Es folgt ferner aus unserer Formel, dass sämmtliche Sauerstoffsäuren, ob stark oder schwach, dieselbe Polarisation zeigen müssen, da die Concentration der Ionen aus der Schlussformel herausfällt. Dieses für Leblanc

ganz unerwartete Resultat ist also thermodynamisch vollkommen verständlich. Leblanc fand unserer Folgerung entsprechend:

Schwefelsäure . . .	1·67 Volt
Salpetersäure . . .	1·69 „
Phosphorsäure . . .	1·70 „
Monochloressigsäure	1·72 „
Malonsäure	1·69 „
Weinsäure . .	1·62 „

Auffallend ist der geringe Wert, den Leblanc für die Polarisation in Trichloressigsäure gefunden hat. Offenbar liegt hier eine Complication infolge der Reduction der Trichloressigsäure zu Essigsäure und Salzsäure an der Kathode vor, wodurch Chlorionen an die Anode geführt werden, die erniedrigend auf die Polarisation wirken.

Da die Concentration der freien Ionen aus der Schlussformel ganz herausfällt, so müssen ferner, falls keine secundären Reactionen wie bei der Oxalsäure und der Brenzweinsäure auftreten, die Polarisationswerte von der Concentration vollkommen unabhängig sein, denn die Erniedrigung des Absorptionscoefficienten des Wasserstoffes und des Sauerstoffes durch die aufgelöste Säure ist zu gering, um in Betracht zu kommen. Leblanc fand in der That für die Schwefelsäure und die Überchlorsäure, dass die Polarisation von der Concentration unabhängig ist:

$^1/_1$ norm. Schwefelsäure . . .	1·67 Volt
$^1/_{50}$ „ „ . .	1·67 „
$^1/_1$ norm. Überchlorsäure . . .	1·63 „
$^1/_6$ „ „ . . .	1·70 „
$^1/_{60}$ „ „ . .	1·67 „

Bei den organischen Säuren, wie bei der Oxalsäure, wo die secundären Oxydationen an der Anode umsomehr zurücktreten, je verdünnter die Lösung ist, muss die Polarisation mit steigender Verdünnung steigen, und zwar muss sie dem für die anorganischen Säuren gefundenen Werte um so näher kommen, je verdünnter die Lösung ist. Auch diese Folgerung haben Leblancs Versuche bestätigt:

$^1/_1$ norm. Oxalsäure	0·95 Volt
$^1/_2$ „ „	1·00 „
$^1/_{16}$ „ „	1·04 „
$^1/_1$ norm. Brenztraubensäure .	1·57 „
$^1/_{10}$ „ „ .	1·61 „
$^1/_{50}$ „ „ .	1·67 „

Für die Halogenwasserstoffsäuren muss die kathodische Polarisation denselben Wert haben wie für die Sauerstoffsäuren. Die anodische Polarisation hingegen wird je nach der chemischen Natur des Anion verschieden ausfallen, da die Entropien sowohl als die Concentrationen von der chemischen Zusammensetzung abhängen.

Bei der Chlorwasserstoffsäure und in geringerem Maße bei der Bromwasserstoffsäure tritt ein secundärer Process ein infolge des Umsatzes des Wassers und des Chlores zu Chlorwasserstoffsäure und Sauerstoff nach der Gleichung:

$$\frac{1}{2}\, H_2O + Cl = \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} + \frac{1}{4}\, O_2$$

und zwar ist dieser Umsatz um so vollständiger, je verdünnter die elektrolysierte Säure ist. Wie eine einfache Rechnung lehrt, muss infolge davon die Polarisation in der Chlorwasserstoffsäure dem für die Sauerstoffsäuren gefundenen Werte um so näher kommen, je verdünnter die Säure ist. Das hat Leblanc in der That beobachtet:

$^2/_1$ norm. Salzsäure	. . . . .	1·26 Volt
$^1/_1$ „ „	. . . . .	1·31 „
$^1/_2$ „ „	. . . . .	1·34 „
$^1/_{12}$ „ „	. . . . .	1·56 „
$^1/_{22}$ „ „	. . . . .	1·69 „

Die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromintensität beziehlich der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden muss für die Säuren in viel hervorragenderem Maße bestehen wie für die Salze, da sowohl die kathodische als die anodische Polarisation infolge der mit steigender Stromintensität zunehmenden Concentration des Wasserstoffes und des Sauerstoffes in den Elektroden steigt.

Es scheint mir nach den Erfahrungen, die ich bei in Gemeinschaft mit Schönrock durchgeführten Versuchen gemacht habe, nicht zweifelhaft zu sein, dass viele von den beobachteten und auf Rechnung des Übergangswiderstandes gesetzten Abweichungen von dem Ohm'schen Gesetze auf den Umstand zurückzuführen sind, dass die Polarisation ihr Maximum, wenn überhaupt jemals, sicher erst bei viel höheren Stromintensitäten erreicht, als man bisher geneigt war anzunehmen.

Es wurde für eine Zersetzungszelle, welche verdünnte Schwefelsäure zwischen großen platinierten Platinelektroden enthielt, die Stromintensität (J) in Ampères, die Summe der Polarisation und der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden (Δ) in Volt gemessen. Der Widerstand der Zersetzungszelle konnte, da nach den Erfahrungen von Koch und Wüllner an großen Elektroden kein Übergangswiderstand auftritt, angesichts der geringen Concentrationsänderungen, welche die Säure durch die Wasserzersetzung erlitt, als constant betrachtet werden. Hat man für zwei mit verschiedenen Stromintensitäten ausgeführte Versuche erhalten:

$$\Delta_1 = J_1\, x + p \text{ und } \Delta_2 = J_2\, x + p$$

wo x den Widerstand der Zersetzungszelle bezeichnet, so ergiebt sich:

$$x = \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{J_2 - J_1} \text{ und } p = \Delta_1 - J_1\,\frac{\Delta_2 - \Delta_1}{J_2 - J_1}$$

vorausgesetzt, dass man die Polarisation als constant betrachten kann.

Die Resultate einer bei 0° mit normaler Schwefelsäure ausgeführten Versuchsreihe waren:

	Δ	J
1)	1·9183 Volt	0·018556 Amp.
2)	1·9697 „	0·025572 „
3)	2·0221 „	0·034453 „
4)	2·0936 „	0·053669 „
5)	2·2035 „	0·095293 „
6)	2·4274 „	0·20478 „
7)	2·5489 „	0·26864 „

Berechnet man aus diesen Beobachtungsdaten mit Hilfe der obigen Formel den Widerstand der Zersetzungszelle, so ergiebt sich:

x = 7·3261 Ohm aus 1 und 2
= 5·9002 „ „ 2 „ 3
= 3·7209 „ „ 3 „ 4
= 2·6403 „ „ 4 „ 5
= 2·0449 „ „ 5 „ 6
= 1·9026 „ „ 6 „ 7

Die scheinbaren Widerstände nehmen also continuierlich ab und zwar besonders schnell für die Versuche mit kleineren Stromintensitäten: also existiert, so könnte man schließen, auch an großen Elektroden ein mit fallender Stromintensität schnell ansteigender Übergangswiderstand. Ich glaube hingegen den Grund für diese Erscheinung nur darin suchen zu können, dass die Voraussetzung von der Constanz der Polarisation nicht zutrifft, dass der Ansatz mithin in folgender Weise gemacht werden muss:

$$\Delta_1 = J_1 x + p_1$$
$$\Delta_2 = J_2 x + p_2$$

mithin:

$$x = \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{J_2 - J_1} - \frac{p_2 - p_1}{J_2 - J_1}$$

Je kleiner also die Differenz $p_2 - p_1$ ist, desto mehr wird sich diese Formel der früheren nähern. Diese Bedingung wird um so eher erfüllt sein, je größer die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden ist. Bei der Elektrolyse mit geringen Potentialdifferenzen, wo die Differenz $p_2 - p_1$ relativ bedeutende Werte annehmen kann, müssen demnach die unter Vernachlässigung derselben berechneten Widerstände viel zu hoch ausfallen.

Die oben abgeleitete thermodynamische Formel für die Polarisation in einer verdünnten Sauerstoffsäure gestattet, den Wert von $p_2 - p_1$ zu ermitteln. Bei dem obigen Versuche war die Gasentwicklung selbst bei den kleinsten Stromintensitäten im Gange, die Werte c_{O_2} und c_{H_2} hatten mithin ihr Maximum erreicht. Die Änderung der Gesammtenergie und ebenso die Entropien der einzelnen in Betracht kommenden chemischen Individuen sind von der Concentration, also auch von der Potentialdifferenz

zwischen den Elektroden unabhängig. Der Grund für das weitere Ansteigen der Polarisation kann mithin nur in der Abhängigkeit der Concentration der Zersetzungsproducte in den Elektroden gesucht werden. Macht man die naheliegende Annahme, dass diese Concentration der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden proportional sei, so müsste:

$$p_2 - p_1 = \gamma \log. \frac{J_2}{J_1}$$

sein, wenn γ eine Proportionalitätsconstante bezeichnet. Wir erhalten demnach durch die Combination dreier Versuche für die Berechnung von x und γ die beiden Gleichungen:

$$\frac{\Delta_2 - \Delta_1}{J_2 - J_1} = x + \frac{\gamma}{J_2 - J_1} \log. \frac{J_2}{J_1}$$

$$\frac{\Delta_3 - \Delta_2}{J_3 - J_2} = x + \frac{\gamma}{J_3 - J_2} \log. \frac{J_3}{J_2}$$

in denen die natürlichen Logarithmen ohneweiters durch die briggischen ersetzt werden können, da dadurch nur der Wert des Proportionalitätsfactors verändert wird. Berechnet man aus den Beobachtungen 1, 4, 7 der obigen Versuchsreihe die Constante γ, so ergiebt sich:

$$\gamma = 0{\cdot}29085 \text{ und } x = 1{\cdot}1715 \text{ Ohm.}$$

Letzterer stimmte mit dem durch Telephon und Wechselströme ermittelten Widerstande der Zersetzungszelle sehr angenähert überein.

Bezeichnen wir nun die dem Maximum der Polarisation entsprechende Potentialdifferenz mit $J_0 x$, den von der Potentialdifferenz unabhängigen Antheil der Polarisation mit φ, so ergiebt sich für das Maximum der Polarisation:

$$p_0 = \varphi + \gamma \log. J_0 x$$

und für die der Stromintensität J_1 entsprechende Polarisation:

$$p_1 = \varphi + \gamma \log. J_1 x = p_0 - \gamma \log. J_0 + \gamma \log. J_1 = \Delta_1 - J_1 x$$

oder:

$$\Delta_1 - J_1 x - \gamma \log. J_1 = \Delta_n - J_n x - \gamma \log. J_n = p_0 - \gamma \log. J_0 = \text{const.}$$

Die obigen Versuche bestätigen diese Folgerung vollkommen, denn man findet:

$p_0 - \gamma \log. J_0$	= 1·9183	— 0·0217	+ 0·5037	= 2·4003	Volt für Nr.	1
	= 1·9697	— 0·0300	+ 0·4631	= 2·4028	„ „ „	2
	= 2·0221	— 0·0404	+ 0·4255	= 2·4072	„ „ „	3
	= 2·2035	— 0·1116	+ 0·2970	= 2·3889	„ „ „	5
	= 2·4272	— 0·2399	+ 0·2003	= 2·3878	„ „ „	6

Versuche mit kleineren Elektroden, mit verdünnterer Schwefelsäure, bei höherer Temperatur führten ausnahmslos zu demselben Resultate, so dass an der Richtigkeit der der Berechnung zugrunde gelegten Voraussetzung kaum ein Zweifel bestehen kann.

Durch diesen Befund ist die Existenz eines absolut von der Stromintensität unabhängigen Maximum der Polarisation zum mindesten sehr

unwahrscheinlich gemacht worden. Dementsprechend hat denn auch Roszkowski gefunden, dass die Wasserstoffpolarisation bis zu bedeutenden Potentialdifferenzen hinauf keine Tendenz zur Herstellung eines constanten Maximum erkennen ließ. Jedenfalls sind alle mit Hilfe von Unterbrechungsapparaten, den v. Helmholtz'schen Pendelunterbrecher nicht ausgenommen, ermittelten Polarisationen zu klein, da im Momente der Unterbrechung die Potentialdifferenz und damit die Concentration der Gase in den Elektroden sinkt. Bernstein beobachtete in der That mit Hilfe seines Rheotomes, dass die Polarisation unmittelbar nach der Loslösung der Zersetzungszelle von der Batterie zu sinken beginnt. So ergab sich z. B. für die Polarisation unmittelbar nach dem Öffnen des Stromes: 513

nach 0·001898 Secunden 507
„ 0·17082 „ 462

Bei Anwendung verschiedener Potentialdifferenzen zwischen den Elektroden ist während der ersten Secunden die Abnahme der Polarisation mit der Zeit ihrem ursprünglichen Werte proportional, also:

$$\frac{dp}{dt} = -\alpha p$$

so dass wir erhalten:

$$\log. \frac{p}{P} = -\alpha t$$

wenn P den Wert der Polarisation zur Zeit t = o bezeichnet. Dieses Gesetz gilt jedoch nur für die ersten Secunden, später nimmt die Polarisation langsamer ab.

Martin Krieg hat mit Hilfe des Bernstein'schen Rheotomes die Geschwindigkeit der Depolarisation in verschiedenen Elektrolyten gemessen und zwar benützte er als Maß für dieselbe die Constante α der obigen Formel. Es ergab sich:

	α		α
Natriumchlorid	477·52	Kaliumbromid	186·62
Natriumsulfat	407·71	Kaliumjodid	104·30
Kaliumsulfat	396·65	Natriumjodid	48·49
Kaliumchlorid	386·17	Kupfersulfat	100·47
		Eisensulfat	94·02

Die Geschwindigkeit der Depolarisation hängt also von der chemischen Zusammensetzung des Elektrolyten ab. Ebenso ist das Material der Elektroden für die Geschwindigkeit der Depolarisation von Belang: es ergab sich z. B. das α für eine Lösung von Kaliumchlorid mit Elektroden aus:

Gold	51·76
Silber	167·73
Nickel	277·77
Platin	386·17
Aluminium	1207·78

In einem geschlossenen Stromkreise von constantem Widerstande nimmt die Polarisation um so langsamer ab, je größer ihr Wert war. Richarz fand dementsprechend bei seinen Versuchen mit dem Pendelunterbrecher von v. Helmholtz, dass der Verfall der Polarisation um so langsamer erfolgte, je länger der polarisierende Strom den Elektrolyten durchflossen hatte, je weitere Schichten des Elektrolyten sich also mit den Gasen gesättigt hatten.

Infolge des verschiedenen Occlusionsvermögens der Metalle für Wasserstoff und Sauerstoff muss die Größe der Polarisation von dem Elektrodenmaterial abhängig sein.

Den Einfluss des Elektrodenmateriales hatten schon Ritter und Henrici bemerkt. Raoult fand für die Wasserstoffpolarisation bei Anwendung einer Kathode aus:

Platin	0·95 Daniell
Gold	0·99 „
Kupfer	0·42 „
Quecksilber . . .	1·00 „

Versuche von Tait ergaben:

Platte mit Sauerstoff	Platte mit Wasserstoff	Polarisation
Platin	Platin	1·64—2·30 Daniell
„	Palladium . . .	1·50—1·85 „
Palladium	Platin . . .	1·60—1·91 „
Platin	Eisen	2·16

Ebenso fand Fromme für den Maximalwert der Wasserstoffpolarisation auf:

Gold	1·359 Daniell
Kohle	1·193 „
Silber	1·055 „
Kupfer	0·033 „

und F. Streintz für das Maximum der Polarisation mit:

	Sauerstoff	Wasserstoff
Quecksilber	—	1·44 Volt
Gold	1·24 Volt	0·95 „
Platin	0·95 „	0·93 „

Ganz merkwürdige Verhältnisse treten bei der Polarisation von Aluminiumplatten in verdünnter Schwefelsäure auf. Schon Beetz hat darauf hingewiesen, dass die Polarisation derselben mit steigender Stromintensität scheinbar ins Unbegrenzte steigt. Er fand:

Stromintensität	0·031	0·076	0·252	0·304	0·457
Polarisation	1·29	2·23	3·37	4·28	5·30 Dan.

Dieselbe Erscheinung ist später von F. Streintz beobachtet worden, der die Polarisation durch Wasserstoff und Sauerstoff getrennt ermittelte. Dabei stellte sich heraus, dass die Wasserstoffpolarisation außerordentlich

geringfügig ist, während die Sauerstoffpolarisation mit steigender elektromotorischer Kraft der Kette ins Unbegrenzte steigt. Es ergab sich:

Elektromotorische Kraft der polarisierenden Kette (E)	Polarisation (p)	$\frac{p}{E}$
1·1 Volt	0·79 Volt	0·72
2·2 „	1·60 „	0·73
3·3 „	2·40 „	0·73
4·4 „	3·10 „	0·70
5·5 „	4·27 „	0·78
7·7 „	5·21 „	0·68
9·9 „	6·40 „	0·65
12·1 „	7·42 „	0·61
19·2 „	13·52 „	0·70
28·8 „	17·00 „	0·59

Beetz sprach die wahrscheinlich richtige Vermuthung aus, dass diese hohe Polarisation, die nach den Messungen von Streintz der elektromotorischen Kraft der polarisierenden Kette angenähert proportional ist, auf die Bildung einer unlöslichen Schicht — wahrscheinlich von basischem Aluminiumsulfat — zurückzuführen sei, die sich an der Oberfläche der Anode bildet, so dass man es mit einer Condensatorladung zu thun hat. Damit steht im Einklange, dass die Polarisation des Aluminium in verdünnter Salpetersäure vollkommen normal ist.

Elektrolysiert man statt der verdünnten Säure die verdünnte Auflösung des Natrium- oder Kaliumsalzes derselben, so wird die anodische Polarisation denselben Wert haben wie in der Säure, sofern dieselbe einbasisch ist. Bei der Elektrolyse der Alkalisalze mehrbasischer Säuren wird an der Anode eine secundäre Reaction, die Bildung des sauren Salzes durch die Einwirkung der daselbst entstehenden Säure auf das neutrale Salz eintreten. Doch wird die dadurch bedingte Änderung der Polarisation um so unbedeutender sein, je verdünnter die elektrolysierte Salzlösung ist. Was die Vorgänge an der Kathode anbelangt, so nehme ich mit der Mehrzahl der Elektrochemiker an, dass der Strom zunächst die Alkaliionen in die Elektrode überführt, die dann nach erfolgter Umladung durch das Wasser unter Wasserstoffentwicklung in Ätzalkali verwandelt werden. Es werden also, da das in der Elektrodenoberfläche gebildete Ätzalkali alsbald in die flüssige Lösung übertritt, Alkaliionen und Hydroxylionen in die Lösung geschafft, während der Wasserstoff zumtheil in der Elektrode verbleibt, zumtheil in die flüssige Lösung übergeht. Durch Rechnungen, die den früher durchgeführten vollkommen analog sind, erhalten wir für die kathodische Polarisation:

$$\Sigma \delta U - T (\sigma_{OH} - \log.\ c_{OH})\, \delta n - T (s_{H_2} - \log.\ C_{H_2})\, \delta n_1'' \\ - T (\sigma_{H_2} - \log.\ c_{H_2})\, \delta n_1''' + T (\sigma_{H_2O} - \log.\ c_{H_2O})\, d n.$$

Durch Addition dieses Ausdruckes zu der früher berechneten anodischen Polarisation ergiebt sich für die Gesammtpolarisation:

$$\Sigma \delta U - T(\sigma_{OH} - \log. c_{HO}) \delta n - T(s_{H_2} - \log. C_{H_2}) \delta n_1'' - T(\sigma_{H_2} - \log. c_{H_2}) \delta n_1''' \\ - T(\sigma_H - \log. c_H) \delta n - T(s_{O_2} - \log. C_{O_2}) \delta n_2'' - T(\sigma_{O_2} - \log. c_{O_2}) \delta n_2''' \\ + {}^3/_2\, T(\sigma_{H_2O} - \log. c_{H_2O}) \delta n.$$

Die Polarisation in der verdünnten Salzlösung muss also jedenfalls von der in der verdünnten Säure verschieden sein, da sich die freie Energie des Wassers in verstärktem Maße ändert und da außerdem der Ausdruck für die Polarisation in der verdünnten Salzlösung das Glied:

$$- T(\sigma_{OH} - \log. c_{OH}) \delta n - T(\sigma_H - \log. c_H) \delta n$$

enthält, welches in der für die Polarisation in verdünnter Säure berechneten Formel nicht vorkommt. Endlich ist auch die Änderung der Gesammtenergie bei der Elektrolyse einer Salzlösung größer als bei der einer Säure. Im letzteren Falle repräsentiert $\Sigma \delta U$ die Zersetzungswärme des Wassers zu Wasserstoff und Sauerstoff, im ersteren Falle hingegen diese Zersetzungswärme vermehrt um die Neutralisationswärme der an der Kathode gebildeten Basis durch die an der Anode entstandene Säure. Es ist also für die Alkalisalze eine größere, und zwar angenähert um das Energieäquivalent der zuletzt specificierten Neutralisationswärme größere Polarisation zu erwarten, was die Versuche von Jahn auch in der That ergeben haben. Derselbe fand für die Polarisation bei 0°:

Natriumsulfat . . 3·118 Volt
Kaliumsulfat . . . 3·130 „

Die entsprechenden Stromwärmen betragen also:

142·36 Cal. beziehlich 141·82 Cal.

Zieht man davon die der Polarisation in verdünnter Schwefelsäure bei derselben Temperatur entsprechende Stromwärme (108·93 Cal.) ab, so erhält man die Differenzen:

33·43 Cal. beziehlich 32·89 Cal.

während nach Thomsen die entsprechenden Neutralisationswärmen:

31·38 Cal. beziehlich 31·29 Cal.

betragen.

Dass Natriumsulfat und Kaliumsulfat dieselbe Polarisation zeigen, ist nach der obigen Formel unmittelbar verständlich, da für die beiden Salze sowohl die Concentration der Wasserstoffionen an der Anode als die der Hydroxylionen an der Kathode denselben Wert haben. Leblanc fand ebenfalls für die der beginnenden Gasentwicklung entsprechende Polarisation in:

Natriumnitrat	2·15 Volt	Kaliumnitrat	2·17 Volt
Natriumsulfat	2·21 „	Kaliumsulfat	2·20 „

In den Lösungen der Alkalisalze schwächerer Säuren muss die Polarisation etwas kleiner sein, da die Concentration der Wasserstoffionen an der Anode eine geringere ist. Leblanc fand in der That:

Natriumacetat	2·10	Volt
Natriumbutyrat	2·05	„
Natriumtartrat	1·98	„
Natriumbenzoat	2·00	„

Ebenso werden die Salze einer schwächeren Basis eine kleinere Polarisation zeigen, da die Concentration der Hydroxylionen an der Kathode eine kleinere ist. Dem entsprechend fand Leblanc für die Ammoniumsalze kleinere Polarisationen:

Ammoniumnitrat	2·08	Volt
Ammoniumsulfat	2·11	„

Bei der Elektrolyse der Halogenverbindungen der Alkalimetalle wird die kathodische Polarisation denselben Wert haben wie bei der Elektrolyse der Salze der Sauerstoffsäuren. Die anodische Polarisation wird hingegen je nach der chemischen Natur des Anion verschieden ausfallen. Die Gesammtpolarisation für die Natriumsalze und die Kaliumsalze, die dasselbe Anion enthalten, muss gleich groß sein. Auch diese Folgerungen der Theorie hat Leblanc bestätigt:

Natriumchlorid	1·98	Volt	Kaliumchlorid	1·96	Volt
Natriumbromid	1·58	„	Kaliumbromid	1·61	„
Natriumjodid	1·12	„	Kaliumjodid	1·14	„

Dass das Ansteigen der Polarisation nach Beginn der Gasentwicklung in einer Natriumsulfatlösung durch dasselbe Gesetz normiert sein muss wie in verdünnter Schwefelsäure, ist unmittelbar einleuchtend. Jahn und Schönrock fanden bei der Elektrolyse einer normalen Natriumsulfatlösung bei 0°:

	Δ		J	
1)	2·5851	Volt	0·011715	Amp.
2)	2·6589	„	0·015709	„
3)	2·7316	„	0·020271	„
4)	2·8364	„	0·029522	„
5)	3·0088	„	0·045856	„
6)	3·2683	„	0·076806	„
7)	3·5800	„	0·11660	„

Aus 1, 4 und 7 berechnet sich:

$$\gamma = 0{\cdot}35518;\ x = 6{\cdot}1060 \text{ Ohm}$$

so dass sich ergiebt:

$$p_0 - \gamma \log. J_0 = 2{\cdot}5851 + 0{\cdot}6860 - 0{\cdot}0715 = 3{\cdot}1996 \text{ Volt aus Nr. } 1$$
$$= 2{\cdot}6589 + 0{\cdot}6407 - 0{\cdot}0959 = 3{\cdot}2037 \quad „ \quad „ \quad „ \ 2$$
$$= 2{\cdot}7316 + 0{\cdot}6014 - 0{\cdot}1238 = 3{\cdot}2092 \quad „ \quad „ \quad „ \ 3$$
$$= 3{\cdot}0088 + 0{\cdot}4754 - 0{\cdot}2800 = 3{\cdot}2042 \quad „ \quad „ \quad „ \ 5$$
$$= 3{\cdot}2683 + 0{\cdot}3959 - 0{\cdot}4690 = 3{\cdot}1952 \quad „ \quad „ \quad „ \ 6$$

Bei der Elektrolyse einer Basis, z. B. des Natriumhydroxydes, wird die kathodische Polarisation denselben Wert haben wie bei der der Salze.

In die Anode werden zunächst Hydroxylionen übergeführt, wodurch eine Änderung der freien Energie im Betrage von:

$$\delta U - T\,(s_{OH} - \sigma_{OH} - \log. C_{OH} + \log. c_{OH})\,\delta n$$

bedingt wird. Die Hydroxylionen setzen sich aber alsbald nach ihrer Umladung in Wasser und Sauerstoff um, nach der Gleichung:

$$HO = {}^1/_2\,H_2O + {}^1/_4\,O_2$$

wodurch die freie Energie eine weitere Änderung im Betrage von:

$$\delta U' + T(s_{OH} - \log. C_{OH})\,\delta n - T(\sigma_{H_2O} - \log. c_{H_2O})\,\frac{\delta n}{2} - T(s_{O_2} - \log. C_{O_2})\,\frac{\delta n}{4}$$

erleidet. Treten von den $\frac{\delta n}{4}$ Sauerstoffmolekeln $\delta n_2''$ in die tropfbar flüssige Lösung über, während $\delta n_2'''$ in der Anode verbleiben, so ergiebt sich schließlich für die anodische Polarisation der Wert:

$$\Sigma\, d\, U + T\,(\sigma_{OH} - \log. c_{OH})\,\delta n - T\,(\sigma_{H_2O} - \log. c_{H_2O})\,\frac{\delta n}{2} - T\,(s_{O_2} - \log. C_{O_2})\,\delta n_2'''$$
$$- T\,(\sigma_{O_2} - \log. c_{O_2})\,\delta n_2''$$

und durch Addition derselben zu der früher berechneten kathodischen Polarisation finden wir für die Gesammtpolarisation:

$$\Sigma\delta U - T\,(s_{H_2} - \log. C_{H_2})\,\delta n_1''' - T\,(\sigma_{H_2} - \log. c_{H_2})\,\delta n_1''$$
$$- T\,(s_{O_2} - \log. C_{O_2})\,\delta n_2''' - T\,(\sigma_{O_2} - \log. c_{O_2})\,\delta n_2''$$
$$+ T\,(\sigma_{H_2O} - \log. c_{H_2O})\,\frac{\delta n}{2}$$

Aus dieser Formel ergiebt sich, dass die Polarisation für sämmtliche Basen, ob stark oder schwach, denselben Wert haben muss, da die Concentration der Ionen aus der Schlussformel herausfällt. Dieser für sämmtliche Basen gemeinschaftliche Wert der Polarisation muss ferner mit dem für die Sauerstoffsäuren giltigen identisch sein. Beide Folgerungen der Theorie sind durch die von Leblanc ermittelten Werte bestätigt worden:

Natronhydrat . . .	1·69	Volt
Kalihydrat	1·67	"
Ammoniak	1·74	"
Äthylamin	1·75	"
Diäthylamin . . .	1·68	"

Einfluss der Temperatur auf die Polarisation. Wir haben bei unseren bisherigen Betrachtungen die Annahme gemacht, dass die Temperatur constant bleibe. Es fragt sich nunmehr, welchen Einfluss eine Änderung der Temperatur auf die elektromotorische Kraft der Polarisation hat.

Wir erhielten, wenn wir von allen Nebenreactionen absehen, für die Polarisation den Ausdruck:

$$\Pi = \delta U - T\,(s_1 - \sigma_1 - \log. C_1 + \log. c_1 + s_2 - \sigma_2 - \log. C_2 + \log. c_2)\,\delta n$$

wenn sich die Größen mit dem Index 1 auf die Kationen, die mit dem Index 2 auf die Anionen beziehen. Differentiieren wir nach der Temperatur, so ergiebt sich:

$$\frac{\partial \Pi}{\partial T} = \frac{\partial \delta U}{\partial T} - T \frac{\partial}{\partial T} (s_1 - \sigma_1 - \log. C_1 + \log. c_1 + s_2 - \sigma_2 - \log. C_2 + \log. c_2) \delta n$$

$$- (s_1 - \sigma_1 - \log. C_1 + \log. c_1 + s_2 - \sigma_2 - \log. C_2 + \log. c_2) \delta n$$

oder da für alle Änderungen der Temperatur:

$$\frac{\partial U}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T}$$

ist, so kommt:

$$\frac{\partial \Pi}{\partial T} = - (s_1 - \sigma_1 - \log. C_1 + \log. c_1 + s_2 - \sigma_2 - \log. C_2 - \log. c_2) \delta n$$

Durch Combination dieses Ausdruckes mit dem früher für Π aufgestellten erhalten wir demnach:

$$\Pi = \delta U + T \frac{\partial \Pi}{\partial T}$$

Diese Beziehung wird zutreffen, solange die Vorgänge in der Zersetzungszelle reversibel sind.

Die Bedingung der Umkehrbarkeit ist z. B. erfüllt für die Elektrolyse des Wassers mit sehr geringen Potentialdifferenzen, da dabei die Zersetzungsproducte in der Lösung verbleiben. Es hat sich denn auch für diesen Fall der obige Satz bestätigt. Smale fand für die Differenz der freien Energie zwischen Wasser und seinen gelösten Zersetzungsproducten:

$$\Pi = 1{\cdot}090 \text{ Volt}$$

bei 0°, während er den Temperaturcoefficienten zu:

$$\frac{\partial \Pi}{\partial T} = - 0{\cdot}001411 \text{ Volt}$$

ermittelte. Es ergiebt sich demnach für die Wärmeäquivalente:

$$49{\cdot}58 = 68{\cdot}40 - 17{\cdot}52 = 50{\cdot}88 \text{ Cal.}$$

d. h. eine sehr angenäherte Übereinstimmung.

Ebenso werden die von Leblanc für die Polarisation in den Lösungen der Schwermetallsalze ermittelten Werte dem obigen Satze genügen, da sie sich auf einen angenähert reversiblen Process beziehen. Leblanc fand, dass die bezeichneten Polarisationswerte von der Temperatur nahezu unabhängig sind, es müsste mithin die chemische Wärme mit der Stromwärme übereinstimmen. Das trifft auch für einige der Salze zu:

	$\alpha J \Pi t$	δU (nach Thomsen)
Zinksulfat	106·89 Cal.	106·09 Cal.
Cadmiumsulfat . . .	92·33 „	89·88 „
Cadmiumnitrat . . .	90·06 „	86·30 „
Bleinitrat	69·13 „	68·07 „
Kupfersulfat	58·22 „	55·96 „

Für die höheren Potentialdifferenzen entsprechenden Polarisationen haben alle Beobachtungen übereinstimmend ein Sinken mit steigender Temperatur ergeben. So fand Robinson für verdünnte Schwefelsäure:

t	16°	57°.5	91°
p	2·055	1·947	1·817 Daniell

und Beetz:

t	20°	30°	43°	53°	60°	80°	100°
p . .	2·055	2·033	1·991	1·951	1·942	1·891	1·765 Daniell

Die Differenz $p_0 - p_{100}$ ist nach Crova für alle Stromintensitäten dieselbe:

J	$p_0 - p_{100}$
0·0392	0·515 Daniell
0·0785	0·523 „
0·1570	0·508 „
0·2355	0·508 „
0·3140	0·502 „

Man kann sich von der Abnahme der Polarisation mit steigender Temperatur leicht durch den folgenden, zuerst von Poggendorff ausgeführten Versuch überzeugen. Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur den Strom eines Daniell'schen oder Grove'schen Elementes durch eine mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Zersetzungszelle leitet, so beobachtet man keine dauernde Wasserzersetzung. Erwärmt man die Zersetzungszelle auf 100°, so ruft das Grove'sche Element eine stürmische Zersetzung hervor, während das Daniell'sche Element nur spärliche Mengen von Wasser zersetzt.

Nach den Beobachtungen von Beetz nimmt bei stärkeren Strömen die Polarisation bei steigender Temperatur an beiden Elektroden um gleich viel ab, während bei schwächeren Strömen die Polarisation der mit Wasserstoff beladenen Platte besonders schnell verfällt. Für Quecksilberkathoden hat Roszkowski gefunden, dass die Polarisation in verdünnter Schwefelsäure mit steigender Temperatur steigt.

Jahn hat bei seinen Versuchen über die Polarisation in verschiedenen Salzlösungen gleichfalls einige Messungen über die Veränderlichkeit der Polarisation mit der Temperatur ausgeführt. Dieselben ergaben:

	$p_0 - p_{34}$		$p_0 - p_{34}$
Kupfersulfat	0·114 Volt	Silbernitrat	0·055 Volt
Zinksulfat	0·100 „	Bleinitrat	0·082 „
Zinkacetat	0·109 „	Bleiacetat	0·064 „
Kupfernitrat	0·110 „		

Die Veränderlichkeit der Polarisation mit der Temperatur ist also für die Kupfer- und die Zinksalze innerhalb der bei diesen Versuchen eingehaltenen Temperaturgrenzen nahezu dieselbe. Silbernitrat hat einen angenähert halb so großen Temperaturcoefficienten, während für die beiden

untersuchten Bleisalze die Temperaturcoefficienten angenähert zwei Drittel von dem für die Kupfer- und die Zinksalze ermittelten betragen. Erinnern wir uns nun an die früher gefolgerte und durch Jahns Messungen bestätigte Beziehung zwischen der Polarisation und der elektromotorischen Kraft der aus den betreffenden Metallen und Lösungen zu bildenden Elemente, so muss sich auch die Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft der jeweiligen Elemente aus der Veränderlichkeit der Polarisation der betreffenden Salze mit der Temperatur vorherbestimmen lassen.

Da die Polarisation innerhalb der Lösungen von Kupfer- und Zinksalzen bei gleicher Temperatursteigerung sehr angenähert um denselben Betrag fällt, so ist zu erwarten, dass die elektromotorische Kraft der aus Kupfer- und Zinksalzen zu bildenden Elemente von der Temperatur nahezu unabhängig sein wird, dass also die chemische Energie mit der elektrischen übereinstimmt. Die Erfahrung hat das bestätigt.

Da für die Bleisalze die Abnahme der Polarisation bei gleicher Temperaturerhöhung eine geringere ist wie für die Kupfersalze, so müssen die Elemente:

$$Cu,\ Cu\ (NO_3)_2 \parallel Pb\ (NO_3)_2,\ Pb$$
$$Cu,\ Cu\ (C_2H_3O_2)_2 \parallel Pb\ (C_2H_3O_2)_2,\ Pb$$

eine mit steigender Temperatur steigende elektromotorische Kraft haben, was bekanntlich auch mit der Erfahrung übereinstimmt.

Endlich müssten die Elemente:

$$Ag_2,\ Ag_2\ (NO_3)_2 \parallel Cu\ (NO_3)_2,\ Cu$$
$$\text{"}\quad\text{"}\quad\text{"}\quad \parallel Pb\ (NO_3)_2,\ Pb$$

eine mit steigender Temperatur sehr stark abnehmende elektromotorische Kraft haben, da der Temperaturcoefficient der Polarisation in Silbernitratlösungen bedeutend geringer ist als in Kupfer- und Bleinitratlösungen. Es würde dem zuletzt angeführten Elemente bei 34° C. nach dem Helmholtz'schen Satze die elektromotorische Kraft 0·889 Volt zukommen, während sich aus den Werten für die Polarisation bei derselben Temperatur 0·896 Volt, also ein sehr angenähert übereinstimmender Wert ergiebt.

Unser oben abgeleiteter Satz:

$$\Pi = \delta U + T \frac{\partial \Pi}{\partial T}$$

wird umsoweniger zutreffen, je mehr man sich von der Bedingung der Reversibilität entfernt, mit je größeren Potentialdifferenzen man also elektrolysiert. Für das sogenannte Maximum der Polarisation wird der Satz also jedenfalls nicht mehr giltig sein. Bezeichnen wir nun die Energiemenge, die man dem Systeme zuführen müsste, um den Process reversibel zu machen, mit δU_1, so würden wir erhalten:

$$\Pi = \delta U + \delta U_1 + T \frac{\partial \Pi}{\partial T}$$

oder:

$$\delta U_1 = \Pi - T \frac{\partial \Pi}{\partial T} - \delta U$$

Das δU_1 ist nun, wie v. Pebal auf Grund der von Jahn für Π und $\frac{\partial \Pi}{\partial T}$ ermittelten Werte nachgewiesen hat, eine nahezu constante Größe. Die betreffenden Wärmeäquivalente betragen:

	$\alpha \left(\Pi - T \frac{\partial \Pi}{\partial T}\right) J t$	$\alpha \delta U$	$\alpha \delta U_1$
Silbernitrat	76·59 Cal.	16·78 Cal.	59·81 Cal.
Kupfersulfat	118·70 „	55·96 „	62·74 „
Bleinitrat	128·44 „	68·07 „	60·37 „
Zinksulfat	162·16 „	106·09 „	56·07 „
Zinkacetat	161·30 „	100·71 „	60·59 „

Secundärelemente. Wir haben zum Schlusse noch einer merkwürdigen Art von Polarisation mit wenigen Worten zu gedenken, da dieselbe in der Elektrotechnik durch die auf ihr beruhende Möglichkeit, Accumulatoren zu construieren, eine große Bedeutung gewonnen hat.

Leitet man durch verdünnte Schwefelsäure zwischen Bleielektroden einen Strom, so überzieht sich die Anode mit einer dichten Schicht von Bleisuperoxyd, während die Kathode durch Wasserstoff polarisiert wird. Unterbricht man den polarisierenden Strom und schließt man das System in sich, so erhält man einen kräftigen Depolarisationsstrom, der dem ursprünglichen Strome entgegengesetzt gerichtet ist. Derselbe dauert bis zur Umwandlung des Bleisuperoxydes in Sulfat, das dann behufs Neuladung des Accumulators in das Superoxyd zurückverwandelt werden muss.

Die, wie es scheint, ziemlich complicierten Reactionen sowohl bei der Ladung als bei der Entladung der Secundärelemente sind noch nicht vollständig aufgeklärt. Die Beobachtungen von F. Streintz und Aulinger über die Polarisation von Bleiplatten in verdünnter Schwefelsäure haben ergeben, dass die Wasserstoffpolarisation nur solange dauert, als sie durch fortwährend nachgeschafften Wasserstoff auf gleicher Höhe gehalten wird. Die Polarisation durch das Superoxyd jedoch erhält sich geraume Zeit nach der Unterbrechung des primären Stromes constant. Es ist demnach die Anode als der Sitz der elektromotorischen Kraft zu betrachten, während die Kathode, deren Polarisation nicht allein schnell verfällt, sondern sogar ihr Vorzeichen ändert, hauptsächlich den Verfall der elektromotorischen Kraft des Accumulators bedingt.

Die Wasserstoffpolarisation bei geschlossenem Strome wurde von Streintz und Aulinger zu:

— 0·29 Volt

bestimmt, während die Potentialdifferenz einer mit Wasserstoff beziehlich mit Superoxyd beladenen Bleiplatte gegen eine in Zinksulfatlösung tauchende amalgamierte Zinkplatte beträgt:

t	Zn | Pb_H	Zn | Pb_O
0	0·44	2·71
1·5	0·44	2·63
2·5	0·45	2·62
3·5	0·86	2·64
4·0	1·80	2·66
5·0	2·10	2·65

t giebt die in Minuten verflossene Zeit, die seit der Öffnung des primären Stromes bis zum Momente der Beobachtung verflossen ist.

Es möge schließlich noch eine thermochemische Beobachtung von Tschelzow erwähnt werden. Er ermittelte für die Bildungswärme des Superoxydes aus Bleioxyd und Sauerstoff den Wert:

$$(Pb\,O,\ O) = 12{\cdot}14 \text{ Cal.}$$

während Streintz neuerdings die etwas geringere Wärmetönung:

$$(Pb\,O,\ O) = 10{\cdot}1 \text{ Cal.}$$

fand. Unter der Voraussetzung, dass sich beide Platten des Accumulators in Bleisulfat verwandeln, berechnet sich für die chemische Energie des Accumulators der Wert:

87·0 Cal. nach Streintz
88·6 „ nach Tschelzow

Unter der Voraussetzung, dass die gesammte chemische Energie in Stromenergie übergeht, was angesichts der geringen, von Streintz nachgewiesenen secundären Wärmen keinen wesentlichen Fehler involviert, würde sich die elektromotorische Kraft des Accumulators zu:

1·885 beziehlich 1·93 Volt

berechnen, was mit der gefundenen elektromotorischen Kraft 1·9—2·0 Volt sehr angenähert übereinstimmt.

Die der Berechnung zugrunde liegende Voraussetzung dürfte also wohl der Reaction des Accumulators im wesentlichen entsprechen. Danach würde sich also bei der Ladung des Accumulators das an der Kathode befindliche Bleisulfat in metallisches Blei, das an der Anode befindliche

in Bleisuperoxyd verwandeln, während bei der Entladung Blei und Bleisuperoxyd in das Sulfat verwandelt werden nach der Gleichung:

$$PbO_2 + Pb + 2\,H_2\,SO_4 = 2\,Pb\,SO_4 + 2\,H_2O.$$

Es wurde schon früher erwähnt, dass sich auch Aluminiumplatten zu sehr hohen Potentialen laden lassen, da sich die Anode mit einer unlöslichen Schicht von basischem Aluminiumsulfat überzieht. Eine Formierung von Secundärelementen mit Aluminiumplatten ist jedoch nicht durchführbar: die Potentialdifferenz sinkt nach der Loslösung der Zelle von der polarisierenden Kette rapid auf Null herab.

V. ABSCHNITT.

ZERSETZUNG

DER WICHTIGSTEN CHEMISCHEN VERBINDUNGEN DURCH DEN STROM UND EINIGE ANWENDUNGEN DER ELEKTROLYSE.

Ältere Beobachtungen. Die erste chemische Zersetzung durch den Strom wurde von Carlisle und Nicholson um das Jahr 1800 beobachtet. Sie brachten, um einen besseren Contact zu erzielen, zwischen die Polplatten ihrer Voltasäule und die Leitungsdrähte einen Wassertropfen. Dabei beobachteten sie eine lebhafte Gasentwicklung, die sie folgerichtig einer Zersetzung des Wassers durch den Strom zuschrieben. Nach ihnen fanden verschiedene Beobachter, dass auch die Reibungselektricität imstande ist, chemische Zersetzungen einzuleiten. So tauchte Wollaston in eine Lösung von Kupfersulfat zwei Silberdrähte, von denen der eine mit dem Conductor der Elektrisiermaschine verbunden war, während der andere zur Erde abgeleitet wurde. An dem negativen Pole schied sich metallisches Kupfer ab, welches sich beim Umkehren der Stromrichtung wieder auflöste. Faraday befestigte zwei Staniolstreifen auf einer Glasplatte und stützte auf dieselben zwei Platindrähte. Ließ man zwischen den Enden der letzteren die Funken einer Elektrisiermaschine überspringen, so wurde jeder zwischen den Staniolstreifen befindliche Elektrolyt zersetzt. Riess legte ein schwach geleimtes Cartonblatt, welches mit Jodkaliumstärkekleister befeuchtet war, auf eine Metallplatte, bedeckte es mit einer Glimmerplatte und legte auf die letztere einen beschwerten Stempel. Letzterer wurde mit dem positiven Pole einer Elektrisiermaschine verbunden, während die Metallplatte durch ein Funkenmikrometer abgeleitet wurde. Bei längerer Elektrisierung erschien dann auf dem Cartonblatte eine blaue Abbildung des Stempels. Buff, Ritter, Davy wiesen die Zersetzung des Wassers durch den Funkenstrom einer Elektrisiermaschine nach. Man bedarf zur Einleitung dieser Zersetzung nicht einmal zweier Elektroden, sondern eine genügt, da sich die Elektricität durch die Luft zerstreut. Becquerel endlich wies nach, dass die Elektroden bei der Elektrolyse durch Funken ganz so wie bei der durch den Strom polarisiert werden.

Zersetzungen durch den Funkenstrom. Wenn auch die durch den Funkenstrom einer Elektrisiermaschine oder den ungleich kräftigeren eines Inductorium eingeleiteten chemischen Zersetzungen zumtheil der Wärme zuzuschreiben sind, die durch die Funkenentladung entwickelt wird, so spielt doch auch der Ausgleich der elektrischen Spannungen dabei eine wesentliche Rolle, da viele Synthesen und Zersetzungen wohl durch den

Funkenstrom, nicht aber mit Hilfe der Wärme allein haben bewirkt werden können. Indifferente Gase, wie Stickstoff und Wasserdampf, vereinigen sich im Funkenstrome zu Ammoniumnitrat, die Kohlensäure spaltet sich in Kohlenoxyd und Sauerstoff; lässt man die Funken zwischen Kohlenspitzen in einer Atmosphäre von Wasserstoff überschlagen, so entsteht Acetylen. Auch die dunkle Entladung in einem Siemens'schen Ozonapparate leitet chemische Zersetzungen ein, wie Brodie, A. W. v. Hofmann u. a. nachgewiesen haben. Kohlensäure zerfällt in Kohlenoxyd und Sauerstoff, Acetylen condensiert sich zu einer festen und einer flüssigen Substanz, Stickstoff und Wasser liefern Ammoniumnitrit, Schwefelsäure und Sauerstoff vereinigen sich zu Überschwefelsäure, gasförmige Chlorwasserstoffsäure zerfällt in Wasserstoff und Chlor und was dergleichen Erscheinungen mehr sind.

Primäre und secundäre Vorgänge. Es ist bei dem Studium der elektrolytischen Erscheinungen eine wichtige und nicht selten schwer zu lösende Aufgabe, die primären, durch den Strom direct eingeleiteten Vorgänge von den secundären, rein chemischen und von dem Strome ganz unabhängigen Processen zu trennen.

Die Abscheidung der Metalle muss als ein primärer Vorgang betrachtet werden. Wir haben für diese Auffassung bereits früher bei der Besprechung des Faraday'schen Gesetzes zwingende Gründe angeführt und werden deren in der Folge noch weitere kennen lernen.

Für den Aggregationszustand, in dem sich die Metalle abscheiden, ist die Stromdichte von großer Wichtigkeit. Bei Anwendung wenig dichter Ströme scheiden sie sich in cohärenter, fester Form ab, während sie bei der Abscheidung durch sehr dichte Ströme eine warzige und schwammige Gestalt annehmen. Das Silber scheidet sich z. B. unter dem Einflusse von Strömen mittlerer Dichte in schönen, glänzenden Blättchen ab, bei Anwendung sehr dichter Ströme hingegen als schwarzes Pulver. Letzteres ist kein Silberhydrür, es nimmt beim Übergießen mit Säure sofort eine graue Farbe an und wird krystallinisch, löst sich auch in Quecksilber ohne jede Gasentwicklung auf; dasselbe muss daher als eine Modification des metallischen Silbers betrachtet werden. Man kann, wie Kastner gezeigt hat, leicht die beiden Modificationen des Silbers gleichzeitig erhalten. Elektrolysiert man eine Silberlösung mit einer großen Kathode und einem ihr vertical gegenüberstehenden Draht, der bis auf eine feine Spitze in Glas eingeschmolzen ist, als Anode, so ist die Dichtigkeit des Stromes dort, wo die Verlängerung der Anode die Kathode treffen würde, am größten. Dort scheidet sich schwarzes, pulverförmiges Silber ab, während ringsumher, wo die Stromdichte eine geringere ist, metallglänzende Blättchen abgesetzt werden.

Elektrostriction. Es hat sich bei der Abscheidung der Metalle die merkwürdige Erscheinung gezeigt, dass dieselben auf die Kathode einen

Druck ausüben. Mills brachte, um dieses von ihm Elektrostriction genannte Phänomen zu beobachten, in eine Lösung von Kupfersulfat ein empfindliches Thermometer mit versilberter Kugel als Kathode und fand, dass das Quecksilber in dem Thermometer stieg, ganz unabhängig von der Temperaturerhöhung, die an einem daneben befindlichen Thermometer beobachtet wurde. Das Quecksilber des Kathodenthermometers gieng auch nach Unterbrechung des Stromes nicht auf seinen ursprünglichen Stand zurück, sondern erreichte denselben erst, als man das abgeschiedene Kupfer durch Auflösen entfernte. Die Erscheinung, die übrigens nur bei Anwendung von dichten Strömen zu beobachten ist, muss als die Wirkung eines Druckes betrachtet werden, und zwar hängt der ausgeübte Druck von der chemischen Natur des abgeschiedenen Metalles ab. Der besagte Druck beträgt nach den Messungen von Mills für:

Cadmium . .	2·3 Atm.	Eisen	18·2 Atm.
Zink	6·2 „	Silber	66·4 „
Nickel . . .	19·2 „	Kupfer . . .	90—108·5 Atm.

Bouty, der dieses Phänomen später genauer untersuchte, fand, dass bei absteigenden Stromintensitäten ein Punkt erreicht wird, wo keine Elektrostriction eintritt, und dass bei weiterer Herabsetzung der Stromdichte sogar statt eines Druckes ein Zug ausgeübt werden kann. Auch Bouty benützte als Kathoden sehr empfindliche Thermometer mit versilberten Kugeln. Er fand, dass bei bestimmten Stromintensitäten eine Erwärmung, bei geringeren eine scheinbare Abkühlung eintritt, während bei mittleren Stromintensitäten die Temperatur scheinbar constant bleibt.

Secundäre Vorgänge. Zu den secundären, von dem Strome vollkommen unabhängigen Vorgängen müssen z. B. die Bildung von Bleisuperoxyd beziehlich Mangansuperoxyd bei der Elektrolyse von Blei- beziehlich Manganlösungen, die Zersetzung des Wassers durch das primär abgeschiedene Natrium bei der Elektrolyse des Natriumsulfates u. dgl. m. gerechnet werden. Bei allen diesen Vorgängen spielt sowohl die Concentration der angewendeten Lösungen, als auch die Dichte der Ströme eine unter Umständen entscheidende Rolle. Was speciell den Einfluss der Stromdichte anbelangt, so könnte man sich vorstellen, dass die primären Producte der Elektrolyse bei dichteren Strömen eine geringere Oberfläche, mithin auch eine kleinere Angriffsfläche darbieten als bei weniger dichten Strömen. Elektrolysiert man z. B. eine Lösung von Kupferchlorid zwischen Platinelektroden, so findet bei Anwendung von concentrierten Lösungen und wenig dichten Strömen fast gar keine Abscheidung von Kupfer statt: dasselbe setzt sich sofort mit dem Kupferchlorid zu Kupferchlorür um. Hat der angewendete Strom hingegen eine große Dichte, so scheidet sich eine gewisse Menge des Kupfers an der Elektrode metallisch ab.

Elektrolysiert man Salzsäure in zwei Zersetzungszellen zwischen Zink- beziehlich Kupferelektroden, so lösen sich bei Anwendung eines wenig

dichten Stromes auf 32·5 Gewichtstheile Zink in der ersten Zersetzungszelle 2 × 31·5 Gewichtstheile Kupfer in der zweiten auf, da sich nicht Kupferchlorid, sondern Kupferchlorür bildet. Elektrolysiert man hingegen durch einen dichten Strom, so sind die in den beiden Zersetzungszellen aufgelösten Metallmengen einander äquivalent: es entsteht kein Kupferchlorür, sondern Kupferchlorid.

Man huldigte, wie schon früher erörtert wurde, lange der Ansicht, bei der Elektrolyse wässriger Lösungen würde nur das Wasser zersetzt, die Metallabscheidung beruhe auf einer secundären Zersetzung der Salze durch den primär ausgeschiedenen Wasserstoff. Diese Anschauung hat sich aber bei einer genaueren Untersuchung der Vorgänge, bei der besonders das Faraday'sche Gesetz unschätzbare Dienste leistete, als unhaltbar erwiesen. Wäre die erwähnte Auffassung der Vorgänge die richtige, so müsste an der Kathode ein Äquivalent Säure auftreten, während dasselbe thatsächlich an der Anode zur Erscheinung kommt. Allein es lassen sich noch weitere Beweise anführen. Elektrolysiert man eine Auflösung von Eisensulfat zwischen Platinelektroden, so treten an der Kathode metallisches Eisen, Eisenoxydul und Wasserstoff auf. Genauere Messungen von Hittorf haben erwiesen, dass die Summe der metallisch abgeschiedenen und der in dem Eisenoxydul enthaltenen Eisenmenge gerade ein Äquivalent ausmacht. Der Vorgang ist also offenbar so zu interpretieren, dass das primär abgeschiedene Eisen das Lösungswasser secundär unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Eisenoxydul zersetzt.

Wollte man annehmen, dass sich der Strom zwischen dem Wasser und dem gelösten Salze theilt und beide zersetzt, so würde man, wie die schon früher erörterten Versuche von Daniell und Miller erwiesen haben, mit dem Faraday'schen Gesetze in unlösbaren Conflict gerathen. Es bleibt also nur die Deutung der Erscheinungen übrig, dass die gelöste Substanz allein durch den Strom zersetzt wird, während das Wasser intact bleibt. Die Ionen des Salzes scheiden sich ab, insofern sie nicht secundär auf das Lösungswasser, die ursprüngliche Substanz oder die Elektroden einwirken.

Einige Beispiele mögen das erläutern.

Geschmolzenes Kaliumhydroxyd zerfällt primär in Kalium als Kation, die Hydroxylgruppe als Anion. Diese Deutung des Vorganges ist gegenüber der älteren, der zufolge Kalium und Wasserstoff an der Kathode, Sauerstoff an der Anode primär auftreten sollte, nach den Versuchen von Janeczek die allein den Thatsachen entsprechende. Derselbe elektrolysierte sorgfältig entwässertes, geschmolzenes Ätzkali in einem mit Gasableitungsröhren versehenen Silbercylinder. An der Anode entwich reichlich Sauerstoff und Wasserdampf: offenbar waren dieselben aus den primär daselbst abgeschiedenen Hydroxylgruppen nach der Gleichung:

$$2\,HO = H_2O + O$$

entstanden.

An der Kathode entwich Wasserstoff, der aber als ein secundäres Zersetzungsproduct zu betrachten ist, entstanden durch die Einwirkung des primär abgeschiedenen Kalium auf das geschmolzene Kaliumhydroxyd nach der Gleichung:

$$KHO + K = K_2O + H$$

Janeczek beobachtete nämlich, dass die Wasserstoffentwicklung fortdauerte, wenn die Masse nach Unterbrechung des Stromes in geschmolzenem Zustande erhalten wurde. Wirft man nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung die geschmolzene Masse in Wasser, so tritt keine weitere Entwicklung von Wasserstoff ein, ein Beweis dafür, dass kein metallisches Kalium mehr vorhanden war. Entfernt man hingegen nach Unterbrechung des Stromes die Wärmequelle, so hört die Wasserstoffentwicklung bald auf; dagegen entwickeln sich beim Zusammenbringen der Reactionsmasse mit Wasser reichliche Mengen von Wasserstoff, die ganz unzweideutig auf das Vorhandensein von metallischem Kalium schließen lassen. Übrigens hat schon vor Janeczek Bunge die Elektrolyse des Kaliumhydroxydes in derselben Weise gedeutet, und zwar stützte er sich dabei auf folgende Versuche.

Kaliumsulfhydrat liefert bei der Elektrolyse seiner wässrigen Lösungen an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Schwefelwasserstoff und Schwefel. Es lässt sich diese Beobachtung in der ungezwungensten Weise so deuten, dass die primären Ionen:

$$K_2 \text{ und } H_2 S_2$$

waren, die dann Ätzkali und Wasserstoff einerseits, Schwefel und Schwefelwasserstoff anderseits lieferten. Diese Deutung gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch die Auffindung der Disulfüre des Phenyl beziehlich des Acetyl bei der Elektrolyse der Natriumverbindung des Phenylmercaptan beziehlich der Thiacetsäure. Die Zersetzung war also offenbar nach der Gleichung:

$$2\, C_2 H_3 O S Na = Na_2 + (C_2 H_3 O)_2 S_2$$

vorsichgegangen. Auch die alte Erfahrung, dass bei Anwendung einer Quecksilberkathode während der Elektrolyse einer Lösung von Ätzkali kein Wasserstoff entweicht, sondern Kaliumamalgam entsteht, spricht für die fragliche Auffassung der Vorgänge.

Bei der Elektrolyse des Kupfersulfates durch sehr wenig dichte Ströme scheidet sich immer etwas weniger metallisches Kupfer aus, als man der Stromintensität gemäß nach dem Faraday'schen Gesetze erwarten sollte. Zur Erklärung dieses Deficites hat man nicht nöthig, der Lösung ein metallisches Leitvermögen zuzuschreiben, sondern dasselbe ist einfach dadurch verursacht, dass die Lösung eine kleine Menge des metallischen Kupfers unter Bildung von Kupferoxydulsulfat aufnimmt, eine Erscheinung, die man auch ohne die Intervention des Stromes beim Schütteln der Lösung von Kupfersulfat mit metallischem Kupfer beobachten kann.

Elektrolysiert man eine Lösung von Kupferacetat, so scheidet sich an der Kathode kein reines metallisches Kupfer ab, sondern ein Gemenge von Kupfer und Kupferoxyd, dessen Zusammensetzung sich mit der Concentration der elektrolysierten Lösung, sowie mit der Dichte des Stromes ändert. G. Wiedemann und Schützenberger haben diesen Vorgang genauer untersucht. Der erste fand, dass derselbe Strom, der aus einer Kupfersulfatlösung 3·17 Gewichtstheile Kupfer abscheidet, aus einer Kupferacetatlösung von C Procent an der Kathode abschied:

C						
3·83 %	. . . 3·17	Gewichtstheile	Cu	+ 1	Gewichtstheil	Cu O
2·85 %	. . . 3·17	„	„	+ 0·98	„	„
1·92 %	. . . 3·17	„	„	+ 0·61	„	„
0·96 %	. . . 3·17	„	„	+ 0·46	„	„

Da die Menge des metallischen Kupfers stets dieselbe, und zwar die durch das Faraday'sche Gesetz verlangte ist, so kann die Entstehung des Kupferoxydes nur einem secundären, von dem Strome unabhängigen Processe zugeschrieben werden.

Der an der Anode ausgeschiedene Sauerstoff wirkt nicht selten auf das gelöste Salz ein und giebt zur Bildung von Superoxyden Anlass. Bei der Elektrolyse von Blei- oder Wismuthsalzen kann unter dem Einflusse von Strömen geringer Dichte der gesammte Sauerstoff zur Bildung von Superoxyden verwendet werden, während bei Anwendung von dichten Strömen ein Theil des Sauerstoffes im gasförmigen Zustande entweicht. Unter Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaßregeln scheidet sich das Superoxyd in Schichten von wechselnder Dicke ab, die dann die Farben dünner Blättchen zeigen, eine Erscheinung, die in der sogenannten Metallochromie technische Anwendung gefunden hat.

Becquerel empfiehlt zur Hervorbringung dieser Schichten das folgende Verfahren. Eine sorgfältig geputzte, namentlich von allem Fett befreite Neusilberplatte wird in eine Auflösung von Bleioxyd in Ätzkali von 23—25° Baumé Dichte und 12—15° C. Temperatur gelegt. Dieselbe wird mit dem positiven Pole der Batterie verbunden, während ein bis auf eine feine Spitze in Glas eingeschmolzener Platindraht senkrecht der Platte gegenüber als Kathode in die Flüssigkeit getaucht wird. Leitet man den Strom von 8 Bunsen'schen Elementen durch die Flüssigkeit, so bilden sich auf der Neusilberplatte gefärbte Ringe, welche dieselbe Reihenfolge der Farben zeigen wie die Newton'schen Ringe im durchgelassenen Lichte.

Die Lösung darf nicht zu concentriert sein und der Strom nicht zu lange einwirken, da sich sonst das Superoxyd in compacten Schichten abscheidet, die keine Farben zeigen. Die Zusammensetzung des Superoxydes ist nicht PbO_2, sondern PbO_2, H_2O, wie die Analysen von Wernicke erwiesen haben. Erst bei sehr langer Einwirkung des Stromes scheidet sich das wasserfreie Superoxyd an der Anode ab.

Bei der Elektrolyse von Manganacetat und Mangannitrat erhielt Wernicke an der Anode das Superoxyd $Mn\,O_2, H_2\,O$; aus einer Mischung von basischem Wismuthnitrat, Natriumtartrat und Natriumhydroxyd schied sich an der Anode die Verbindung $Bi\,O_2, H_2\,O$ ab.

Nach den Untersuchungen von Wernicke sind für die Metallochromie die in Kobaltlösungen erhaltenen Farben von besonderer Wichtigkeit sowohl wegen der Leichtigkeit der Darstellung als auch wegen ihrer Dauerhaftigkeit. Er empfiehlt zu ihrer Herstellung das folgende Verfahren. Frisch gefälltes Kobaltoxyd wird mit Weinstein gekocht und der erhaltene Niederschlag in Natronlauge aufgelöst. Bei der Elektrolyse dieser Lösung erhält man an der Anode prachtvolle Farbenringe. Bei längerer Einwirkung des Stromes entsteht eine dichte schwarze Masse von der Zusammensetzung $Co_2\,O_3, 2\,H_2\,O$.

Eine analog bereitete Nickellösung lieferte an der Anode das Superoxyd $Ni_2\,O_3, 2\,H_2\,O$.

Auch bei der Elektrolyse der Silbersalze entsteht an der Anode das Superoxyd, doch entweicht selbst bei Anwendung sehr wenig dichter Ströme an der Anode ein Theil des Sauerstoffes stets im gasförmigen Zustande.

Elektrolysiert man eine auf 30° C. erwärmte concentrierte Salmiaklösung, so entweicht an der Anode zunächst Chlor; dieses wirkt jedoch allmählich auf den Salmiak ein: es entsteht Stickstoff, sogar Chlorstickstoff, der mit intensiven Lichtblitzen explodiert.

Dass das Kation auf das Lösungswasser einwirken, dasselbe unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzen kann, haben wir schon früher bei der Theorie der Elektrolyse der Alkalisalze auseinandergesetzt. Die Metalle der alkalischen Erden geben zu ganz denselben Erscheinungen Anlass. Man kann die Auflösung der primär ausgeschiedenen Metalle verlangsamen, wenn man sie durch sehr dichte Ströme ausscheidet, so dass sie eine geringere Angriffsfläche bieten, oder wenn man eine Quecksilberkathode anwendet, so dass sich die Metalle alsbald amalgamieren und dadurch der Einwirkung des Wassers entzogen werden.

Bei der Elektrolyse einer concentrierten Ammoniumnitratlösung entsteht nach Gibbs an der Kathode Stickstoff, an der Anode Sauerstoff. Dieser Stickstoff kann nur das Product einer secundären Einwirkung des ursprünglich ausgeschiedenen Wasserstoffes auf das Salz oder, was wahrscheinlicher ist, auf die von der Anode zur Kathode diffundierte Salpetersäure sein, etwa nach den Gleichungen:

$$2\,H\,N\,O_3 + 4\,H = N_2\,O_3 + 3\,H_2\,O$$
$$N_2\,O_3 + 2\,(N\,H_4)\,N\,O_3 = 4\,N + 3\,H_2\,O + H\,N\,O_3$$

Bei der Elektrolyse des Kaliumnitrates wird das Salz durch den nascierenden Wasserstoff an der Kathode zu Nitrit reduciert. Allmählich

wandert die an der Anode entstandene Salpetersäure zur Kathode, wo sie durch den Wasserstoff zu Ammoniak reduciert wird.

Unter Umständen können an beiden Elektroden secundäre Vorgänge eintreten.

Elektrolysiert man Natriumsulfit, so wird das Kation unter Wasserstoffentwicklung in Lösung gehen; an der Anode entweicht kein Sauerstoff, sondern derselbe wird zur Oxydation des Sulfites zu Sulfat verbraucht. Ähnliches vollzieht sich bei der Elektroyse des Kaliumchlorates. An der Kathode entweicht Wasserstoff infolge der Zersetzung des Wassers durch das ursprünglich ausgeschiedene Kalium, an der Anode entweicht kein Sauerstoff, sondern es entsteht Kaliumperchlorat.

Zu einer der sonderbarsten Erscheinungen geben diese secundären Processe Anlass, wenn man Magnesiumdrähte als Elektroden benützt. Elektrolysiert man nach Beetz zwischen zwei derartigen Elektroden eine Lösung von Magnesiumsulfat, so überzieht sich der Anodendraht mit einer grauschwarzen Schicht, die sich allmählich unter Gasentwicklung und vollständigem Zerfall des Drahtes in weißes, flockiges Magnesiumhydroxyd verwandelt. Die Kathode bleibt vollständig intact. An beiden Elektroden entweicht reiner Wasserstoff, und zwar an der Kathode genau die der Stromintensität entsprechende Menge. Beetz meinte, das Verhältnis der an den beiden Elektroden entwickelten Wasserstoffvolumina zu einander sei zufällig, allein die Untersuchungen von Elsässer über diese Frage haben gelehrt, dass dem nicht so ist. Derselbe erhielt bei der Elektrolyse von Kaliumsulfatlösungen zwischen Magnesiumelektroden stets auf ein Volum Wasserstoff an der Anode zwei Volumina Wasserstoff an der Kathode, und zwar war dieses Verhältnis unabhängig sowohl von der Concentration der angewendeten Lösungen als auch von der Stromintensität. Bei der Elektrolyse des Kaliumchlorates hingegen entwickelten sich auf ein Volum Wasserstoff an der Anode 3·5 Volumina desselben Gases an der Kathode, und zwar war auch hier das Verhältnis der Gasvolumina dasselbe, wie mannigfaltig man auch die Concentration der Lösungen und die Intensität der Ströme variieren mochte. In einer Lösung von Salmiak ist die Erscheinung besonders auffallend, da sich das Magnesiumhydroxyd in dem Salmiak auflöst, die Anode also unter Wasserstoffentwicklung vollständig verschwindet.

Eine in jeder Hinsicht befriedigende Erklärung dieser Erscheinung ist noch nicht gelungen, doch dürfte Beetz der Wahrheit sehr nahe gekommen sein, wenn er den Schlüssel des Räthsels in der schon erwähnten schwarzen Substanz vermuthet, die sich vorübergehend an der Anode bildet. Es gelang Beetz, eine kleine Menge derselben durch Abschlämmen von dem Magnesiumhydroxyd zu trennen, und er beobachtete, dass sich die Substanz in verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung auflöst. Beetz hält die fragliche Substanz für ein Suboxyd und meint,

die Wasserstoffentwicklung an der Anode würde durch die Umwandlung dieses Suboxydes in Hydroxyd herbeigeführt, etwa nach der Gleichung:

$$Mg_2O + 3\,H_2O = 2\,Mg\,(OH)_2 + H_2$$

Elektrolyse der Säuren. Nach Analogie der bisher besprochenen Fälle muss die Zersetzung der Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Jodsäure u. s. w. so aufgefasst werden, dass sich an der Kathode primär Wasserstoff abscheidet, während an der Anode die Ionen:

$$Cl,\quad SO_4,\quad NO_3,\quad JO_3 \text{ etc.}$$

zur Abscheidung kommen, die sich dann mit dem Lösungswasser unter Sauerstoffentwicklung wieder in die ursprüngliche Säure zurückverwandeln.

Es möge hier eine Controverse bezüglich der Elektrolyse der Jodsäure Erwähnung finden, die zwar nur noch historisches Interesse beanspruchen kann, die aber doch in recht augenfälliger Weise darlegt, auf welche Weise man sich über die wahren Vorgänge bei der Elektrolyse einer gelösten Verbindung Aufschluss verschaffen kann.

Es werden während der Abscheidung eines Äquivalentes Sauerstoff an der Anode $^2/_5$ Äquivalente Jod an der Kathode abgeschieden. Kein geringerer als Magnus erklärte diesen Vorgang durch die directe Zersetzung des Jodsäureanhydrides nach dem Schema:

$$J_2O_5 = 5\,O + 5 \times {}^2/_5\,J$$

Unserer heutigen Auffassung gemäß ist aber das Jodsäureanhydrid in der Lösung gar nicht vorhanden, sondern das Hydrat $H_2J_2O_6$, welches nach dem Schema:

$$H_2 \qquad J_2O_6\ (J_2O_5 + O)$$

zerfällt. Der an der Kathode auftretende Wasserstoff reduciert daselbst die Jodsäure nach der Gleichung:

$$H_2J_2O_6 + H_{10} = 6\,H_2O + J_2$$

wonach es verständlich wird, weshalb sich für jedes Äquivalent Sauerstoff an der Anode $^2/_5$ Äquivalente Jod an der Kathode abscheiden.

Nach der zuletzt auseinandergesetzten Theorie muss das Jod zur Anode wandern, während es sich nach der Theorie von Magnus zur Kathode hin verschieben müsste. Hittorfs Versuche haben ganz unzweideutig erwiesen, dass das Jod zur Anode wandert, womit also die neuere Betrachtungsweise als erwiesen erscheint. Zu demselben Resultate führte auch ein Versuch von Buff. Der eine Schenkel einer U-röhre wurde mit einer Lösung von Jodsäure angefüllt, der andere mit Wasser; die Kathode tauchte in die Jodsäure, die Anode in das Wasser. Nach der Magnus'schen Betrachtungsweise sollte sich an der Grenzfläche von Wasser und Jodsäure Wasserstoff und Sauerstoff ausscheiden, die sich zu Wasser vereinen, so dass ein Vorrücken der Jodsäure zur Anode unmöglich wäre. Dreht man den Strom um, so sollte sich an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten Jod beziehlich Sauerstoff ausscheiden, die sich wieder zu Jodsäure vereinigen würden, so dass ein allmähliches Ver-

schieben der Jodsäure zur Kathode hin stattfinden müsste. Nun zeigt sich aber in beiden Fällen, dass die Jodsäure zur Anode wandert, also das gerade Gegentheil von dem, was man nach der von Magnus vertheidigten Anschauung hätte erwarten sollen. Es bleibt mithin nichts übrig, als anzunehmen, dass der Elektrolyt nach dem Schema:

$$H_2 \quad J_2\, O_6\ (= J_2\, O_5 + O)$$

zerfällt, wonach das Wandern der Jodsäure zur Anode vollkommen ungezwungen erklärt wird.

Es lassen sich denn auch die gesammten Erscheinungen, die bei der Elektrolyse von Säuren beobachtet werden, nach diesem Schema in einfacher und folgerichtiger Weise deuten.

Salzsäure giebt als primäre Ionen Wasserstoff und Chlor, welchem letzteren sich allmählich infolge einer secundären Zersetzung des Wassers etwas Sauerstoff beimengt, jedoch erst wenn die Säure weniger als 23% Salzsäure enthält.

Schwefelsäure, auf die wir in der Folge noch ausführlicher werden zurückzukommen haben, zerfällt in H_2 als Kation und $S\,O_4$ als Anion, das sich alsbald zu Sauerstoff und Schwefelsäure umsetzt. Ist die Säure concentriert und hält man sie auf höherer Temperatur, so kann die Wasserstoffentwicklung ausbleiben infolge der Reduction der Schwefelsäure zu schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff. Eine Mischung gleicher Raumtheile Schwefelsäure und Wasser giebt bei allen Temperaturen nur Wasserstoff als Kation, während z. B. eine Mischung von einem Raumtheile Schwefelsäure und $^2/_3$ Raumtheilen Wasser bei steigender Temperatur abnehmende Wasserstoffmengen liefert. Gleichzeitig tritt eine Abscheidung von Schwefel an der Kathode ein und bei 90° scheidet sich nur noch Schwefel ab. Die Temperatur, bei welcher die Wasserstoffentwicklung ausbleibt, ist um so höher, je dichter der Strom ist. Der aus der Schwefelsäure abgeschiedene Schwefel ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Wie Voigt und Gassiot nachgewiesen haben, ist die Elektrolyse der Schwefelsäure nicht durch noch so hohe Drucke aufzuhalten, falls man nur für genügend hohe Potentialdifferenzen zwischen den Elektroden sorgt. Gassiot gieng bei seinen Versuchen bis zu einem Drucke von 447 Atmosphären aufwärts und beobachtete stets eine Zersetzung.

Schon früh bemerkte man, dass die an den beiden Elektroden entwickelten Gasvolumina nicht immer das normale Verhältnis 1 : 2 zeigten, sondern dass Unregelmäßigkeiten eintraten. Für dieselben lassen sich verschiedene Gründe anführen.

Es ist, wie schon früher auseinandergesetzt wurde, klar, dass sich die ersten Portionen der ausgeschiedenen Gase in der die Elektroden bespülenden Flüssigkeitsschicht auflösen werden, bis dieselbe gesättigt ist; erst dann werden sich die Gase frei entwickeln. Da nun der Absorptionscoefficient der beiden Gase verschieden ist, nach Bunsen:

0·01930 für Wasserstoff
0·04114 „ Sauerstoff

bei 0°, so wird sich mehr Sauerstoff als Wasserstoff auflösen müssen, ehe die Gasentwicklung beginnen kann. Die Absorption wird natürlich um so geringfügiger sein, je dichter der angewendete Strom ist, eine je geringere Oberfläche also die Elektroden haben.

Es kommt hier ferner die Occlusion der Gase durch die Elektroden in Betracht, wodurch ganz bedeutende Mengen derselben zum Verschwinden gebracht werden. Die Occlusion des Wasserstoffes ist im Palladium besonders bedeutend, dasselbe kann das 936fache seines eigenen Volums an Wasserstoff verschlucken. Es dehnt sich dabei um 1·6% seiner Länge aus, sein specifisches Gewicht sinkt von 12·38 auf 11·79. Treibt man den Wasserstoff durch Glühen aus, so bleibt das Volum des Palladiumdrahtes dauernd kleiner, bei jeder Beladung mit Wasserstoff und darauf folgender Vertreibung desselben tritt eine neue Verkürzung des Drahtes ein, die bis zu 6% seiner ursprünglichen Länge steigen kann; gleichzeitig büßt der Draht an Occlusionsvermögen ein. Troost und Hautefeuille haben aus dem Verlaufe der Dissociationsspannungen den Schluss gezogen, dass eine Verbindung von der Formel Pd_2H entsteht. Der von Palladium occludierte Wasserstoff soll chemisch activer sein als der gewöhnliche Wasserstoff.

Poröse Nickelwürfel occludieren gleichfalls bedeutende Mengen von Wasserstoff, die bis zu dem 165fachen Volum der Würfel steigen können. Compacte Nickelwürfel oder solche Würfel, die durch Elektrolyse mit einer Nickelschicht überzogen sind, haben ein viel geringeres Occlusionsvermögen. Nach den Versuchen von Bellati und Lussana occludiert ein Nickeldraht als Kathode in angesäuertem Wasser bis zu dem 100-fachen seines eigenen Volumen an Wasserstoff. Der occludierte Wasserstoff wird an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht abgegeben. Der Draht dehnt sich bei der Aufnahme des Wasserstoffes aus und sein Widerstand steigt. Nickelwürfel scheinen ferner den Wasserstoff an ihrer Oberfläche sehr hartnäckig zu adsorbieren, wie aus dem langen Bestehen der Wasserstoffpolarisation hervorgeht.

Eisenkathoden werden in verdünnter Schwefelsäure infolge von Wasserstoffaufnahme brüchig. Übrigens zeigen Eisendrähte dieselbe Structurveränderung, wenn man sie längere Zeit der Einwirkung des gewöhnlichen aus Zink und Schwefelsäure ohne Intervention des Stromes entwickelten Wasserstoffes aussetzt.

Auch Kupfer occludiert nach den Versuchen von Soret bedeutende Mengen von Wasserstoff, die sich mit der Temperatur und dem Säuregehalte der elektrolysierten Lösung ändern und erst bei dunkler Rothglut langsam abgegeben werden.

Zum größten Theile sind jedoch die Unregelmäßigkeiten bei der Elektro-

lyse der verdünnten Schwefelsäure den secundären Vorgängen an der Anode zuzuschreiben.

Zunächst entweicht ein kleiner Theil des Sauerstoffes als Ozon, und zwar ist die Menge des letzteren um so bedeutender, je tiefer die Temperatur und je dichter der Strom ist. So fand Soret für die in 100 Cm³ des entweichenden Sauerstoffes enthaltene Ozonmenge:

0·00009 gr bei 6° C.
0·00027 „ „ — 13° C.

Bei Anwendung sehr dichter Ströme und bei Abkühlung bis auf —21° fand er, dass die Ozonmenge bis auf 2% der entwickelten Sauerstoffmenge steigen kann. Chromsäure und Übermangansäure begünstigen die Entstehung des Ozon. So fand Baumert bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure 1 Mg Ozon in 150 Litern des entwickelten Gases, während bei der Elektrolyse der Chromsäure schon 10 Liter des Gases dieselbe Menge Ozon lieferten.

Jedoch ist die Menge des Ozon immer nur gering, weit stärkere Volumänderungen werden durch die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd sowie der von Berthelot entdeckten Überschwefelsäure hervorgerufen. Beide entstehen in überwiegender Menge an der Anode, dieselben können auch nach der Unterbrechung des Stromes zu einer bedeutenden Sauerstoffentwicklung Anlass geben, namentlich beim Erhitzen der Flüssigkeit. Hoher Säuregehalt der elektrolysierten Flüssigkeit und tiefe Temperatur begünstigen ihr Entstehen, ebenso entstehen sie bei Anwendung dichterer Ströme reichlicher als bei Anwendung weniger dichter Ströme, soweit nicht die stärkere Erwärmung des Elektrolyten durch die dichteren Ströme ihrem Entstehen hinderlich ist. Es wird daher eine mittlere Stromdichte geben, bei der sie im Maximum auftreten.

Das Wasserstoffdeficit schrieb man früher ausschließlich dem Umstande zu, dass das Wasserstoffsuperoxyd und die Überschwefelsäure von der Anode zu der Kathode wandern und daselbst den Wasserstoff oxydieren. Allein durch die Untersuchungen von M. Traube ist nachgewiesen worden, dass an dem besagten Deficite in erster Linie die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd an der Kathode infolge der Einwirkung des von der Anode herüber diffundierten Sauerstoffes auf den Wasserstoff schuld ist. M. Traube hat gefunden, dass, wenn man in die Kathodenflüssigkeit einer mit verdünnter Schwefelsäure beschickten Zersetzungszelle bei geschlossenem Strome Sauerstoff oder auch nur Luft einbläst, unter Umständen gar kein Wasserstoff entwickelt wird, da derselbe quantitativ in Wasserstoffsuperoxyd übergeht. Es ist daher als erwiesen zu betrachten, dass, wenn man nicht mit vollkommen luftfreien Flüssigkeiten und mit sorgfältiger Trennung der Elektroden arbeitet, ein Theil des beobachteten Wasserstoffsuperoxydes an der Kathode entsteht. Die überwiegende Menge

dieser Substanz bildet sich jedoch an der Anode durch eine Umsetzung, auf die wir alsbald zurückkommen werden.

Die Menge des Ozon, sowie des in Gestalt von Wasserstoffsuperoxyd und Überschwefelsäure vorhandenen disponiblen Sauerstoffes hängt außer von der Stromdichte und der Temperatur in sehr bedeutsamer Weise von der Concentration der zur Elektrolyse verwendeten Schwefelsäure ab. Nach den Messungen von Hoffmann beträgt die Menge des Ozon und des disponiblen Sauerstoffes bei der Elektrolyse der Säuren von der nebenstehenden Concentration:

Destilliertes Wasser	Ozon Spur	Disponibler Sauerstoff o
40 Vol. H_2O + 1 Vol. H_2SO_4	0·00004	0·00012
20 " " " " "	0 00028	0·00028
10 " " " " "	0·00036	0·00128
6 " " " " "	0·00040	0·00252
5 " " " " "	0·00044	0·00268
4 " " " " "	0·00040	0·00428

Es geht aus den in dieser Tabelle zusammengestellten Zahlen hervor, dass die Menge des disponiblen Sauerstoffes ungleich schneller zunimmt als die des Ozon, wenn die Concentration der elektrolysierten Säure steigt. Die Ozonmenge scheint bis zu einem Maximum zu wachsen und dann wieder abzunehmen.

Was die Form anbelangt, in der der disponible Sauerstoff vorkommt, so wiesen zuerst Brodie und Rundspaden nach, dass derselbe keineswegs ausschließlich nicht einmal überwiegend als Wasserstoffsuperoxyd an der Anode vorhanden ist. Berthelot fand dann später, dass sich in überwiegender Menge Überschwefelsäure bildet, deren Anhydrid er die Formel S_2O_7 zuschrieb.

Es ist Marshall gelungen, das Kalium- sowie das Ammoniumsalz dieser Säure durch die Elektrolyse gesättigter Lösungen der betreffenden sauren Sulfate bei tiefer Temperatur darzustellen. Das Kaliumsalz, dem nach den schon früher erörterten Versuchen von G. Moeller die Formel $K_2S_2O_8$ zukommt, scheidet sich an der Anode in ziemlich schwer löslichen Kryställchen ab, die man durch Umkrystallisieren leicht reinigen kann. Das Ammoniumsalz ist wegen seiner größeren Löslichkeit schwerer zu reinigen. Die Salze entstehen besonders reichlich, wenn man eine kleine Anode einer großen Kathode gegenüberstellt.

Durch Einwirkung von Barythydrat auf das Ammoniumpersulfat erhielt Marshall das ziemlich leicht lösliche Barytsalz dieser Säure ($BaS_2O_8 + 4H_2O$), dessen Lösungen Berthelot schon früher durch die Neutralisation der Überschwefelsäure mittelst Barythydrat erhalten hatte.

Das Anhydrid dieser Säure von der Formel S_2O_7 erhielt Berthelot

durch Einwirkung der dunklen Entladung auf ein Gemisch von Sauerstoff und Schwefelsäureanhydrid.

Die Salze der Überschwefelsäure zerfallen beim Erwärmen ihrer Lösungen in Sauerstoff und saure Sulfate, wobei eine beträchtliche Wärmemenge frei wird. Dieselbe beträgt nach Berthelot für das Kaliumsalz 34 Cal. Erwärmt man das trockene Kaliumpersulfat vorsichtig, so zerfällt es in Sauerstoff und Kaliumpyrosulfat. Beim Zusatze von Silbernitrat zu der Lösung eines Persulfates entsteht alsbald ein Niederschlag von Silbersuperoxyd, Ferrosalze werden zu Ferrisalzen, Alkohol zu Aldehyd oxydiert.

Je concentrierter die der Elektrolyse unterzogene Schwefelsäure ist, desto größere Mengen von Wasserstoffsuperoxyd mengen sich der Überschwefelsäure bei. Diese Verhältnisse sind besonders von Richarz einer eingehenden Prüfung unterzogen worden.

Richarz benützte als Anode einen feinen Platindraht, arbeitete also mit dichten Strömen. Allein die Vertheilung der Stromdichte bleibt während der Versuche nicht dieselbe, da die Flüssigkeit infolge der Wanderung der Schwefelsäure zu der Anode an der letzteren concentrierter wird: daher die verschiedenen Mengen der Überschwefelsäure, die unter sonst gleichen Bedingungen bei verschiedener Versuchsdauer entstehen. Bezeichnen wir die letztere mit t, so erhielt Richarz z. B. bei einer Versuchsreihe für die Menge der entstandenen Überschwefelsäure:

t (Stunden)	$H_2 S_2 O_8$
0·25	2·13
0·50	6·55
0·75	10·56
1·00	14·94
1·25	18·25

Die Überschwefelsäure diffundiert langsam zu der Kathode hinüber und giebt infolge von Wasserstoffsuperoxydbildung zu einem Wasserstoffdeficite Anlass.

Selbst wenn man den den Superoxyden entsprechenden Sauerstoff dem frei entwickelten hinzuaddiert, so bleibt immer noch ein Deficit gegenüber der der Stromintensität entsprechenden Menge. Dieses Deficit beträgt nach den Messungen von Richarz:

bei 0°	2·11—2·43
„ 20°	1·43
„ 50°	0·77
„ 75°	0·21

sinkt also bei steigender Temperatur. Solange es sich um geringe Stromintensitäten handelt, dürfte die Absorption des Sauerstoffes der Hauptgrund für dieses Deficit sein.

Bei zunehmender Stromdichte nehmen, wie Richarz in Übereinstimmung mit älteren Beobachtungen fand, die Mengen des Ozon und der Überschwefelsäure zu. So erhielt Richarz z. B.:

Berechnetes Knallgasvolum	Disponibler Sauerstoff in Ozon	Disponibler Sauerstoff in Überschwefelsäure
285	1·1	45·6
197·1	0·61	34·00
136·4	0·26	24·70
90·02	0·11	16·25
51·36	0·04	8·58
22·43	nicht messbar	2·32
11·23	nicht messbar	0·40
7·25	nicht messbar	0·03

Die Abhängigkeit der Mengen des entstandenen Ozon, sowie der Überschwefelsäure und des Wasserstoffsuperoxydes von der Concentration der elektrolysierten Schwefelsäure wird durch die folgenden Versuchsdaten von Richarz illustriert:

% H_2SO_4	Ozon	Disponibler Sauerstoff Überschwefelsäure	Disponibler Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd
10·1	0·11	0·62	0
19·8	0·18	6·79	0
28·3	0·11	16·25	0
39·5	0·10	22·01	0
50·7	0·15	18·76	0
60·0	0·06	4·85	2·54
69·4	0·05	3·49	3·43
77·6	0·07	2·55	4·17
89·4	0·07	1·21	2·61

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass bei steigender Concentration der elektrolysierten Säure die Menge der Überschwefelsäure stetig zunimmt, bis sie bei einer Concentration von 40% ein Maximum erreicht hat. Von da ab fällt die Menge der Überschwefelsäure, und in dem Maße wie diese Verbindung zurücktritt, treten zunehmende Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, das bis dahin ganz fehlte, auf.

Wenn somit die Bedingungen für die Entstehung der einzelnen Producte der Elektrolyse mit hinreichender Genauigkeit bekannt waren, so konnte man sich doch noch die verschiedenartigsten Vorstellungen über den chemischen Mechanismus bei ihrer Entstehung bilden. Die Mehrzahl der Physiker und Chemiker meinte, die primären Producte der Elektrolyse seien Wasserstoff und Sauerstoff, und durch eine secundäre Oxydation des Wassers beziehlich der Schwefelsäure entstünden Wasserstoffsuperoxyd beziehlich Überschwefelsäure. Abgesehen davon, dass es sich nicht um die Elektrolyse des Wassers, sondern der verdünnten Schwefelsäure handelt,

dass also die primären Ionen H und HSO_4 beziehlich H_2 und SO_4 sind, wurde die ältere Betrachtungsweise auch schon dadurch ganz unhaltbar, dass M. Traube die Unmöglichkeit einer Oxydation des Wassers nachwies. Wasserstoffsuperoxyd entsteht immer bei der Einwirkung von molecularem Sauerstoff auf Wasserstoff oder einen autoxydablen Körper. Schüttelt man z. B. Zink mit lufthaltigem Wasser, so entstehen neben Zinkhydroxyd reichliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd; offenbar nach der Gleichung:

$$Zn + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} + O_2 = Zn\,(OH)_2 + H_2\,O_2$$

Von einer Oxydation des Wassers kann hier umsoweniger die Rede sein, als viel leichter oxydierbare Substanzen wie Wasser, z. B. Oxalsäure und Indigoschwefelsäure dabei ganz intact bleiben. Auch bedarf es zur Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd keineswegs nascierenden Wasserstoffes. Schüttelt man ein mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech mit sauerstoffhaltigem Wasser, so lassen sich reichliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd nachweisen. Auch hier ist eine Oxydation des Wassers vollkommen ausgeschlossen.

Die oben auseinandergesetzten Messungen von Richarz geben einen wichtigen Anhaltspunkt für die Aufklärung dieser etwas complicierten Verhältnisse. Es ist wohl von vornherein unwahrscheinlich, dass das gleichzeitige Sinken der Mengen von Überschwefelsäure und Steigen der Mengen von Wasserstoffsuperoxyd auf einem Zufalle beruht, vielmehr wird der Gedanke nahegelegt, dass die Überschwefelsäure eine nothwendige Zwischenstufe für die Entstehung des Wasserstoffsuperoxydes sei. Es ist denn auch durch Richarz und später in Übereinstimmung mit diesem durch M. Traube der Nachweis dafür erbracht worden, dass die Überschwefelsäure in concentrierter Schwefelsäure nicht existenzfähig ist, sondern dass sie unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zerfällt. Richarz elektrolysierte eine 40%ige Schwefelsäure und fand in Übereinstimmung mit seinen früheren Versuchen, dass sich eine reichliche Menge von Überschwefelsäure, aber keine Spur von Wasserstoffsuperoxyd an der Anode gebildet hatte. Erhöhte er nun nach Unterbrechung des Stromes die Concentration der elektrolysierten Säure durch Mischen mit reiner Schwefelsäure bis auf 70%, so fieng die Überschwefelsäure an, sich zu zersetzen und es traten mit der Zeit zunehmende Mengen von Wasserstoffsuperoxyd in der Lösung auf.

So erhielt er bei einem Versuche, wenn wir mit t die Zeit nach dem Vermischen bezeichnen, für die Menge des Wasserstoffsuperoxydes und der Überschwefelsäure:

t	H_2O_2	$H_2S_2O_8$	$\frac{H_2O_2}{H_2S_2O_8}$
0	0	1·39	0
1/2 Stunde	0·23	1·14	0·2
4 Stunden	0·92	0·39	2·4
1 Tag	0·87	0·27	3·2
3 Tage	0·66	0·17	3·9
7 Tage	1·18	0	∞

Mit dieser Beobachtung steht in vollkommener Übereinstimmung die gleichfalls zuerst von Richarz hervorgehobene Thatsache, dass bei längerer Dauer der Elektrolyse, etwa nach drei Stunden, die Menge des Wasserstoffsuperoxydes nicht mehr zunimmt, wohl aber die der Überschwefelsäure. Überlässt man dann nach Unterbrechung des Stromes die Flüssigkeit sich selber, so bildet sich von neuem Wasserstoffsuperoxyd und die Überschwefelsäure verschwindet allmählich.

Nach alledem wird man wohl den Mechanismus der elektrolytischen Zerlegung der Schwefelsäure folgendermaßen zu deuten haben. Die Schwefelsäure zerfällt in nicht zu verdünnten Lösungen primär in die Ionen H und HSO_4. Das zuletzt genannte Anion setzt sich zumtheil mit dem Wasser zu Schwefelsäure und Sauerstoff um nach der Gleichung:

$$2\,HSO_4 + H_2O = 2\,H_2SO_4 + O$$

Zumtheil verbinden sich je zwei Anionen miteinander zu Überschwefelsäure, die endlich in Lösungen, welche mehr als 40% Schwefelsäure enthalten, zu Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd zerfällt:

$$H_2S_2O_8 + 2\,H_2O = H_2O_2 + 2\,H_2SO_4$$

Dreht man in einer polarisierten, mit verdünnter Schwefelsäure beschickten Zersetzungszelle den Strom um, so machen sich nach de la Rive bedeutende Unregelmäßigkeiten geltend. Derselbe erhielt, als er eine große Platte als Kathode, dagegen einen feinen Draht als Anode benützte:

100 Cm^3 Wasserstoff
50 „ Sauerstoff

Drehte er nun den Strom um, so entwickelten sich auf 41 Cm^3 Wasserstoff nur 16 Cm^3 Sauerstoff. Offenbar war ein Theil des letzteren zur Oxydation des in der Platte occludierten und auf derselben condensierten Wasserstoffes zu Wasser, oder was nach den Beobachtungen von M. Traube wahrscheinlicher ist, zu Wasserstoffsuperoxyd verbraucht worden.

Wurde die Platte als Anode, der Draht als Kathode benützt, so zeigte sich von allem Anfange an ein Deficit an Sauerstoff, denn auf 20 Cm^3 Wasserstoff wurden nur 8 Cm^3 Sauerstoff entwickelt, offenbar hatte sich an der Anode Wasserstoffsuperoxyd und Überschwefelsäure gebildet. Drehte man nunmehr den Strom um, so wurden auf 10 Cm^3 Sauerstoff nur 15·5 Cm^3 Wasserstoff entwickelt, ein Theil des letzteren

war also durch die an der früheren Anode haftenden Superoxyde verbrannt worden.

Benützt man eine Platte, die längere Zeit an der Luft lag, als Kathode, so entweicht erst einige Secunden nach vollzogenem Stromschlusse Wasserstoff: es muss eben die auf der Platte condensierte Luft erst oxydiert werden. In der Lösung lässt sich dann Wasserstoffsuperoxyd nachweisen.

Wenn man die elektrolytisch entwickelten Gase in getrennten, über die Elektroden gestülpten Glasglocken aufhängt, so beobachtet man eine allmähliche Resorption derselben, jedenfalls infolge einer progressiven Absorption derselben durch die Sperrflüssigkeit und einer Wiedervereinigung der Gase zu Wasserstoffsuperoxyd. Bei sehr starken Strömen, z. B. bei Einschaltung von 50 Bunsen'schen Elementen, kann diese Wiedervereinigung unter Explosion erfolgen.

Dass Verunreinigungen des angesäuerten Wassers zu mancherlei secundären Vorgängen Anlass geben, bedarf kaum einer ausdrücklichen Erwähnung. Ist das Wasser stark lufthaltig, so kann der Stickstoff an der Anode zu Salpetersäure oxydiert werden. Die letztere diffundiert allmählich zu der Kathode und wird daselbst zu Ammoniak reduciert. Ist das Wasser chlorhaltig, so entweicht kein Wasserstoff, bis die an der Kathode entstandene Salzsäure ihrerseits an der Elektrolyse theilnimmt. Schwefelkohlenstoff wird an der Anode zu Kohlensäure und Schwefelsäure verbrannt, während an der Kathode Grubengas und Schwefelwasserstoff entstehen.

Bei der Elektrolyse concentrierter Salpetersäure von dem specifischen Gewichte 1·49 tritt, besonders bei nicht zu geringer Stromdichte, an der Kathode kein Wasserstoff auf, derselbe wird vollständig zur Reduction der Säure verbraucht. Enthält die ursprüngliche Lösung ein Volum concentrierter Säure und zwei Volumen Wasser, so erhält man bei Strömen von beliebiger Dichte Wasserstoff.

Chromsäure giebt an der Anode Sauerstoff, an der Kathode Wasserstoff. Die quantitativen Versuche von Geuther und Buff haben übereinstimmend erwiesen, dass stets weniger Wasserstoff auftritt, als man der Stromintensität gemäß erwarten sollte. Es wird ein Theil des Wasserstoffes durch die Chromsäure verbrannt, und es scheidet sich dem entsprechend an der Kathode ein Reductionsproduct der Chromsäure ab, dem Geuther die Formel $Cr\,O_2$ beilegte; dasselbe ist aber offenbar keine neue Verbindung, sondern chromsaures Chromoxyd $Cr_3\,O_6$. Ein Zusatz von Schwefelsäure beschleunigt die Reduction der Chromsäure.

Disgregation der Elektroden. Die Elektroden erleiden während der Elektrolyse eine Disgregation. Dieselbe wurde zuerst von Brugnatelli für Goldelektroden, später von Poggendorff auch für Platinelektroden nachgewiesen. de la Rive beobachtete bei der Anwendung von

Wechselströmen, dass sich beide Elektroden mit einem schwarzen Pulver überzogen und war geneigt, die Entstehung desselben durch eine abwechselnde Oxydation und Reduction zu erklären; diese Erklärung ist aber wohl kaum die richtige, da dieselbe Zerstäubung auch bei Anwendung von gleichgerichteten Strömen zu beobachten ist. Es handelt sich in der That um eine einfache Zerstäubung, die man bekanntlich auch an den Platinelektroden der Geißler'schen Röhren beobachtet. Die Elektroden erlangen dadurch die Fähigkeit, die Wiedervereinigung des Knallgases zu Wasser zu begünstigen.

Kohlenelektroden, besonders die aus Retortenkohle bestehenden Anoden, zeigen nach Bartoli und Papasogli ganz analoge Erscheinungen der Disgregation, es entsteht eine schwarze, humusartige Substanz, die in Alkalien löslich ist und sich beim Liegen an der Luft allmählich in Mellithsäure verwandelt. Die genannten Experimentatoren nennen diese Substanz daher Mellogen. Millot erhielt bei der Elektrolyse einer Ammoniaklösung zwischen einer Anode aus Retortenkohle und einer Kathode aus Platin Harnstoff, neben dem sich auch Ammelid, Biuret und Guanidin auffinden ließen. Er meint, der Harnstoff entstünde aus dem Ammoniak und der an der Anode auftretenden Kohlensäure unter Wasserabspaltung. Das Biuret hingegen soll der Einwirkung der Kohlensäure auf das Guanidin seine Entstehung verdanken. Erhöht man das Leitvermögen des Ammoniak durch Zusatz von Kochsalz, so bildet sich ganz wie bei den Versuchen von Bartoli und Papasogli Mellogen und Mellithsäure.

Elektrolytische Synthesen. Becquerel benützte die Einwirkung der Ionen auf die Elektroden in äußerst sinnreicher Weise, um verschiedene Verbindungen in Krystallen darzustellen.

Er tauchte, um von seinen zahlreichen Versuchen nur einige hervorzuheben, ein Kohlenstäbchen, das durch einen Silberdraht mit einem Silberstreifen in leitende Verbindung gesetzt war, in ein mit Chlorwasserstoffsäure gefülltes Rohr und erhielt Octaeder von Silberchlorid. Vertauschte er den Silberstreifen durch einen Kupferstreifen, so bildeten sich Tetraeder von Kupferchlorür. Wurde in Silbercarbonat, das mit Wasser übergossen war, ein Kupferstreifen eingetaucht, so bildeten sich an dem letzteren zunächst amorphe Schichten von grünem Kupfercarbonat, die sich allmählich in mikroskopische Kryställchen von blauem Kupfercarbonat verwandelten. Er füllte die beiden Schenkel eines U-rohres mit einer concentrierten Kupfernitratlösung einerseits, mit einer concentrierten Auflösung von Natriumsulfid anderseits. Verband er nun die beiden Schenkel durch einen Kupferstreifen, so bildeten sich an dem in das Natriumsulfid tauchenden Ende desselben Krystalle von Kupfersulfid.

Elektrolytische Analyse. Die elektrolytische Abscheidung der Metalle hat in den analytischen Laboratorien vielfache Anwendungen gefunden.

Merrick schlug vor, zur Abscheidung des Kupfers und des Nickels die zu analysierende Lösung in einen als Kathode dienenden Platintiegel zu füllen und in die Lösung einen spiralförmig gebogenen Platindraht als Anode einzutauchen. Zur Abscheidung des Kupfers muss die Lösung stark sauer sein, zur Abscheidung des Nickels hingegen ammoniakalisch. Man kann bei Anwendung von 2 bis 3 Grove'schen Elementen die beiden Metalle quantitativ von einander trennen. Zu dem Ende scheidet man aus der durch Salzsäure stark angesäuerten Lösung des Salzgemisches zunächst das Kupfer ab, macht darauf die Flüssigkeit alkalisch und schlägt das Nickel elektrolytisch nieder.

Edgar J. Smith empfiehlt zur Trennung von Kupfer und Cadmium das Kupfer zunächst aus salpetersaurer Lösung abzuscheiden, das in der Lösung zurückbleibende Cadmium alsdann in das Sulfat oder das Cyanid überzuführen, worauf es sich elektrolytisch leicht abscheiden lässt. Auch das Acetat soll nach seinen Beobachtungen sehr geeignet für die elektrolytische Abscheidung des Cadmium sein: der Metallniederschlag besteht aus regelmäßigen, scheinbar krystallinischen Schichten.

Zur elektrolytischen Abscheidung des Zink empfiehlt Millot die mit Kaliumcyanid versetzte Lösung; bei Gegenwart von viel Cadmium muss dasselbe erst durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. Beilstein und Jawein empfehlen zur Abscheidung des Zink, die Lösung des Sulfates mit Alkali zu versetzen, bis ein Niederschlag zu entstehen beginnt und hierauf bis zur klaren Lösung Kaliumcyanid hinzuzufügen. Das Zink scheidet sich dann bei Anwendung von 4 Bunsen'schen Elementen in sehr resistenter Form ab. Nach Riche soll sich das Zink auch aus schwach saurer Lösung bei Gegenwart von viel Ammoniumsulfat abscheiden lassen. Beilstein und Jawein verfuhren in derselben Weise wie für das Zink auch für die Ausfällung des Cadmium. Das durch Schwefelwasserstoff ausgefällte Cadmiumsulfid wird in Salpetersäure aufgelöst, die Säure hierauf mit Alkali abgestumpft und zu der Lösung solange Kaliumcyanid hinzugefügt, bis eine vollkommen klare Lösung entstanden ist. Man muss bei der Abscheidung des Cadmium darauf achten, dass die Lösung nicht zu concentriert und der Strom nicht zu stark sei, da sich das Cadmium sonst körnig abscheidet, wodurch leicht Verluste herbeigeführt werden können. Die besten Resultate erhielten die genannten Experimentatoren, wenn die Lösung so verdünnt war, dass 75 Cm^3 etwa 0·2 Gramm Cadmium enthielten. Sie schieden das Metall mit Hilfe von 3 Bunsen'schen Elementen ab.

Sehr ausgedehnte Untersuchungen über die elektrolytische Abscheidung der Metalle hat besonders Classen theils allein, theils in Gemeinschaft mit v. Reis ausgeführt.

Sie empfehlen zur Abscheidung des Eisens, des Zink, des Kobalt und des Nickel, die Lösungen mit Ammoniumoxalat zu kochen, bis sich das

lösliche Doppelsalz gebildet hat, hierauf noch 3—4 Gramm festen Ammoniumoxalates zu der Lösung hinzuzufügen und dann das Metall aus der heißen Lösung abzuscheiden.

Mangan scheidet sich aus einer so bereiteten Lösung an der Anode als Superoxyd ab; man filtriert den Niederschlag ab, glüht ihn und wägt ihn als Manganoxyduloxyd.

Das Wismuth scheidet sich nicht in compacter Form ab, allein man kann die Bestimmung in der Weise durchführen, dass man das Metall auf ein gewogenes Filter wirft und mit Alkohol und Äther sorgfältig auswäscht: man hat dann keine Oxydation des Metalles während des Trocknens zu befürchten.

Zur Abscheidung von Blei ist das auseinandergesetzte Verfahren ganz ungeeignet, während sich Kupfer und Cadmium aus der Lösung des oxalsauren Ammoniumdoppelsalzes sehr leicht und schnell abscheiden, ebenso das Zinn.

Zur elektrolytischen Bestimmung des Antimon empfehlen sie die Anwendung des Ammoniumsulfosalzes, welches man leicht durch Ausfällen einer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff, Neutralisieren mit Ammoniak, und Übersättigen mit Schwefelammonium erhält. Die Anwendung nicht zu starker Ströme und der Zusatz von Ammoniumsulfat ist erforderlich, um schnell zu sicheren Resultaten zu kommen.

Die elektrolytischen Methoden zur Bestimmung der Metalle haben sich schnell in den Laboratorien eingebürgert.

Einige Beispiele mögen erläutern, eine wie große Genauigkeit bei diesem Verfahren zu erzielen ist.

Zunächst ein für die Eisentechniker wichtiges Beispiel, nämlich die Trennung von Eisen und Mangan.

Aus der Lösung des oxalsauren Ammoniumdoppelsalzes scheidet sich besonders bei Anwendung eines Überschusses von Ammoniumoxalat das Eisen leicht an der Kathode ab, während sich das Mangan als Superoxyd an der Anode absetzt. Nach vollständiger Abscheidung des Eisens wird die Lösung nach Zusatz von etwas Alkali gekocht, das Mangan durch Natriumcarbonat und Natriumhypochlorit als Superoxyd gefällt, filtriert, geglüht und als Oxyduloxyd gewogen. So fand Classen z. B.:

Fe	angewendet	0·0775 Gramm
	gefunden	0·0775 „
Mn	angewendet	0·1428 Gramm
	gefunden	0·14278 „

In dem Filtrate des Manganniederschlages lässt sich eventuell vorhandene Phosphor- oder Schwefelsäure nach den bekannten Methoden leicht bestimmen.

Es mögen hier die Resultate zweier derartiger Versuche von Classen angeführt werden:

	angewendet	gefunden
Fe	0·2295 Gramm	0·2290 Gramm
Mn	0·03045 „	0·0306 „
H_3PO_4	0·03730 „	0·0375 „
Fe	0·4220 „	0·4210 „
Mn	0·1010 „	0·1015 „
H_2SO_4	0·0248 „	0·0250 „

Bei Gegenwart von Thonerde muss die Flüssigkeit bis zur vollständigen Lösung mit Salzsäure gekocht werden; man fällt dann zuerst die Thonerde durch Zusatz von Weinsäure und Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction und aus dem Filtrate das Mangan als Sulfid.

Die Trennung von Eisen und Chrom ist ebenso leicht durchführbar. Bei der Elektrolyse der gemischten Lösungen der oxalsauren Ammoniumdoppelsalze scheidet sich das Eisen metallisch ab, während das Chrom in Chromsäure übergeführt wird. Ist Mangan vorhanden, so fällt man dasselbe zunächst nach der soeben beschriebenen Methode, löst den Niederschlag noch einmal in Salzsäure auf und wiederholt die Fällung. Aus den vereinigten Filtraten des Manganniederschlages fällt man nach vorheriger Reduction durch Salzsäure und Alkohol das Chrom durch Zusatz von Ammoniak. Classen erhielt bei einem derartigen Versuche folgende Resultate:

	angewendet	gefunden
Fe	0·1220 Gramm	0·1210 Gramm
Mn	0·0610 „	0·0620 „
Cr	0·0464 „	0·0460 „

Die Abscheidung von Nickel gelingt nach Versuchen von H. Fresenius und Bergmann am besten, wenn man zu einer Lösung, die in 200 Cm^3 0·01 – 0·15 Gramm Nickelsulfat enthält, 2—4 Gramm Ammoniak und 9 Gramm Ammoniumsulfat setzt. Ein Überschuss von Ammoniak schadet nicht gerade, verlangsamt aber die Operation; dagegen ist die Gegenwart von Salmiak- und Ammoniumnitrat direct schädlich. Die Stromintensität wählt man am passendsten so, dass im Voltameter während einer Stunde etwa 300 Cm^3 Knallgas entwickelt werden.

Galvanoplastik. Eine der wichtigsten technischen Anwendungen, welche die Elektrolyse gefunden hat, ist unstreitig die von Jacobi im Jahre 1839 erfundene Galvanoplastik. Man bedient sich derselben zur Reproduction von Kupferplatten, zum Versilbern, Vergolden u. s. f.

Um eine Kupferplatte zu reproducieren, legt man dieselbe in einen mit Harz ausgegossenen Holzkasten und legt über dieselbe, doch ohne sie zu berühren, einen Holzrahmen, dessen untere Seite durch ein poröses Diaphragma geschlossen ist. Auf diesem Diaphragma liegt eine amalgamierte Zinkplatte, welche durch einen Bleistreifen mit der Kupferplatte

in leitende Verbindung gesetzt wird. Der Trog wird mit einer kalt gesättigten Lösung von Kupfersulfat angefüllt, in welche man, um ihre Concentration constant zu erhalten, Krystalle des Sulfates legt. Das durch den Rahmen und das Diaphragma gebildete Compartiment wird mit einer Lösung von Zinksulfat angefüllt. Es schlägt sich dann auf der Kupferplatte, die vorher mit dem feinsten Graphitpulver bepinselt worden ist, cohärentes Kupfer nieder, dessen Innenseite eine getreue negative Reproduction der gravierten Platte liefert. Es ist diese Technik von ganz besonderer Bedeutung für die billige Reproduction von Kunstwerken, Karten u. s. w.; denn da die von dem Künstler hergestellte Platte nicht zum Drucke benützt wird, so kann man beliebig viele Abdrücke von derselben herstellen, da man beliebig viele galvanoplastische Reproductionen anfertigen kann.

Ein ähnliches Verfahren lässt sich bei der Verkupferung von Eisengegenständen anwenden. Um Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen zu verkupfern, empfiehlt Fr. Weil ein Bad von 350 ^{gr} Kupfersulfat, 1500 ^{gr} Seignettesalz und 400—500 ^{gr} Ätznatron in 10 Litern Wasser.

Die Fontänen und Gascandelaber der Place de la Concorde in Paris sind z. B. galvanisch verkupfert, und zwar bediente man sich hiezu des folgenden eigenthümlichen Verfahrens. Die eisernen Gussstücke werden nach Abgleichung mittelst der Feile und Reinigung mittelst einer Eisenbürste mit einer Farbschicht, deren Hauptbestandtheil Mennige ist, zweimal überzogen und dann mit Graphit sorgfältig eingerieben, um die Farbschicht leitend zu machen. Das so präparierte Eisenstück kommt in einen mit angesäuerter Kupfersulfatlösung gefüllten Holztrog von entsprechender Größe. Rings um dasselbe stellt man Thoncylinder von etwa 0·5 Meter Höhe und 12 Centimeter Durchmesser, welche mit Schwefelsäure gefüllt sind und in die man Zinkcylinder eintaucht. Die Zinkcylinder werden untereinander und die beiden letzten mit dem Eisenstücke leitend verbunden. Auf dem letzteren schlägt sich dann eine gleichmäßige, dichte Kupferschicht nieder. Es genügen 4—5 Tage, um auf kleineren Gegenständen eine Schicht von 1 Mm Dicke niederzuschlagen; große Stücke, wie die Fontänen des Concordienplatzes, befanden sich nahezu 2 Monate in dem Kupferbade.

Als ein ganz besonderer Fortschritt der Galvanoplastik ist es zu bezeichnen, dass es gelungen ist, Eisen auf beliebigen Platten niederzuschlagen, dieselben zu verstählen, um sie für längeren Gebrauch tauglich zu machen. Man bedient sich nach Meidinger hiezu eines aus Eisenvitriol und Salmiak bestehenden Bades, in welches eine Eisenplatte als Anode, die zu verstählende Kupferplatte als Kathode gehängt wird. Auf der letzteren schlägt sich eine dünne, äußerst harte Eisenschicht nieder, welche gestattet, von der Platte bis zu 15.000 Abdrücke zu nehmen, ohne dass eine wesentliche Abnützung zu bemerken wäre. Ist die Eisenschicht

abgenützt, so braucht man die Platte nur von neuem nach der beschriebenen Methode zu verstählen, dieselbe leidet unter dieser Manipulation nicht im mindesten und liefert wieder Abzüge von vollkommener Schärfe und Reinheit.

Um leicht oxydierbare Metalle wie Eisen, Kupfer, Messing u. a. mit einer der Oxydation nicht so leicht zugänglichen Metallschicht zu überziehen, und um weichere Metalle durch eine härtere Oberflächenschicht vor zu schneller Abnützung zu schützen, vernickelt man dieselben auf galvanischem Wege, und zwar bedient man sich zu diesem Zwecke der Auflösung von schwefelsaurem oder salzsaurem Nickelammonium.

Zur galvanischen Vergoldung oder Versilberung bedient man sich allgemein der Doppelverbindungen dieser Edelmetalle mit Cyankalium.

Zur Herstellung einer zweckentsprechenden Goldlösung löst man 7 Gramm Feingold in Königswasser auf, verdampft die Lösung vorsichtig zur Trockne, nimmt mit destilliertem Wasser auf und scheidet mittelst Eisenvitriol das Gold aus. Das fein zertheilte Gold wird auf ein Filter geworfen, mit destilliertem Wasser gewaschen und in einer warmen Auflösung von 100 Gramm Cyankalium in einem Liter Wasser aufgelöst.

In neuerer Zeit verwendet man nach Elsner das schon von Elkington und Ruolz vorgeschlagene Blutlaugensalz statt des Cyankalium. Zur Herstellung der Lösung werden 27 gr gewalztes Gold in Königswasser gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit destilliertem Wasser aufgenommen und die Lösung mit 210 gr in Wasser aufgeschwemmter Magnesia versetzt. Es entsteht ein Niederschlag von Magnesiumaurat, den man abfiltriert, sorgfältig mit Wasser auswäscht und dann mit Salpetersäure kocht. Das gefällte Goldsäureanhydrid wird in einer Lösung von 500 gr Blutlaugensalz in 4 Litern Wasser aufgelöst.

Die Herstellung einer zur galvanischen Versilberung tauglichen Silberlösung ist eine äußerst einfache.

In eine Auflösung von 100 gr Cyankalium in einem Liter Wasser wird soviel frisch gefälltes Silberchlorid eingetragen, als sich darin zu lösen vermag. Zu dieser Lösung wird die gleiche Menge frischer Cyankaliumlösung gesetzt, um ein für alle Zwecke taugliches Silberbad zu erhalten. Glockengut, Tomback, Kupfer, Messing, Roh- und Stabeisen können direct versilbert werden, Zinn und polierter Stahl hingegen müssen erst mit einer dünnen Kupferschicht überzogen werden, ehe sie das Silber annehmen. Bekanntlich überzieht man jetzt allgemein Gegenstände aus Neusilber mit einer Silberschicht, deren Dicke häufig $^1/_{9400}$ Mm. nicht übersteigt. In neuerer Zeit überzieht man in England die Gegenstände aus Chinasilber noch mit einer dünnen Palladiumschicht, um sie vor dem Schwarzwerden zu schützen.

Galvanische Ätzung. Platten aus oxydablen Metallen lassen sich leicht auf galvanischem Wege ätzen. Will man z. B. auf eine Kupferplatte irgendeine Zeichnung einätzen, so überzieht man dieselbe mit einem Ätzgrund, den man aus 4 Theilen Wachs, 4 Theilen Asphalt und 1 Theile schwarzen Pech herstellt, und radiert die Zeichnung in diesen Grund bis auf das Metall. Die so präparierte Platte wird als Anode in eine concentrierte Auflösung von Kupfersulfat gelegt, während man ihr gegenüber eine sorgfältig gereinigte Kupferplatte als Kathode in die Lösung hängt. Letztere überzieht sich mit Kupfer, während an der ersteren die durch die Radierung bloßgelegte Metallfläche aufgelöst wird.

Organische Verbindungen. Im großen und ganzen werden wir bei den organischen Verbindungen dieselben Beziehungen wiederfinden, die wir bei der Betrachtung der anorganischen Verbindungen kennen gelernt haben, nur werden sich die Verhältnisse infolge der Einwirkung des Sauerstoffes auf die oxydierbaren Elektrolyten etwas complicieren.

Wasserfreier Alkohol erleidet unter dem Einflusse eines von 950 Bunsen'schen Elementen gelieferten Stromes nach Lapschin und Tichanowitsch keine merkliche Zersetzung. Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung leitet den Strom gut und wird zersetzt: an der Kathode entweicht nach Jaillard Wasserstoff, an der Anode tritt keine Gasentwicklung ein, sondern es entsteht Aldehyd.

Bei der Elektrolyse des durch Zusatz von etwas Schwefelsäure leitend gemachten Methylalkoholes beobachtete Renard an der Anode keinen Sauerstoff, dagegen eine Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäure, denen vielleicht etwas Methyläther beigemengt ist. In der Flüssigkeit konnten Methylal, Methylformiat, sowie Methylacetat nachgewiesen werden. Auffallend ist die Entstehung von Essigsäure, falls dieselbe nicht durch eine Verunreinigung des benützten Methylalkoholes ihre einfachste Erklärung findet.

Äthyläther ist kein Elektrolyt. Selbst 900 Bunsen'sche Elemente vermochten bei den Versuchen von Lapschin und Tichanowitsch keine merkliche Zersetzung herbeizuführen.

Am genauesten und sorgfältigsten ist die Elektrolyse der organischen Säuren studiert worden.

Verdünnte Ameisensäure zerlegt sich nach Bourgoin in Wasserstoff als Kation, Kohlensäure und Sauerstoff als Anion. Der Process ist wahrscheinlich so aufzufassen, dass sich die Ameisensäure in Wasserstoff und das Anion CHO_2 zerlegt; das letztere verwandelt sich durch Einwirkung des Wassers unter Sauerstoffentwicklung in Ameisensäure zurück. Der Sauerstoff wird nur zumtheil entweichen, ein anderer Theil wird die Ameisensäure zu Wasser und Kohlensäure verbrennen. Bei der Elektrolyse einer concentrierten Auflösung von Natriumformiat in Wasser erhielt Jahn nur Wasserstoff an der Kathode, Kohlensäure an der Anode,

dagegen keinen Sauerstoff: derselbe war alsbald zur Verbrennung der Ameisensäure verbraucht worden.

Leitet man durch Eisessig den Strom von 900 Bunsen'schen Elementen, so erhält man nach Lapschin und Tichanowitsch an der Anode reichliche Mengen von Kohlenoxyd und Kohlensäure, während sich an der Kathode eine verästelte amorphe Kohlenmasse und eine kleine Menge eines nicht näher untersuchten Gases abscheidet. Bei der Elektrolyse der verdünnten Essigsäure entweichen nach Bourgoin an der Anode Sauerstoff, wenig Kohlenoxyd und Kohlensäure, sowie Spuren von Kohlenwasserstoffen.

Diese Zersetzungsproducte sind zum größten Theile secundär, wie die Untersuchungen von Kolbe und Bourgoin über die Elektrolyse wässriger Kaliumacetatlösungen gelehrt haben. Die beiden genannten Forscher fanden übereinstimmend, dass an der Kathode nur Wasserstoff entweicht, während an der Anode Kohlensäure, Äthan, nach Bourgoin kleine Mengen von Kohlenoxyd und nach Kolbe kleine Mengen von Methyläther und Methylacetat auftreten. Kolbe fand für die procentische Zusammensetzung des von Methylacetat und Kohlensäure befreiten Gases:

	I	II
Sauerstoff	3·0	3·0
Wasserstoff	66·0	66·6
Äthan	28·8	27·8
Methyläther	2·2	2·6
	100·0	100·0

Bei der Elektrolyse nahezu gesättigter Lösungen von Natriumacetat bei 0° unter Anwendung sehr wenig dichter Ströme erhielt Jahn ein vollkommen sauerstofffreies Gas, das nach der Entfernung der Kohlensäure nur Wasserstoff und Äthan enthielt. Das Verhältnis zwischen dem Äthan und dem Wasserstoff war aber niemals das von der Theorie verlangte. Man kann für die Entstehung des Äthanes zweierlei Theorien aufstellen. Die primären Ionen des Natriumacetates sind ohne Zweifel:

$$Na \text{ und } C_2H_3O_2$$

Das Anion kann nun entweder direct in Äthan und Kohlensäure zerfallen nach der Gleichung:

$$2\,C_2H_3O_2 = C_2H_6 + 2\,CO_2$$

oder es kann sich mit dem Lösungswasser zunächst in Essigsäure und Sauerstoff umsetzen:

$$2\,C_2H_3O_2 + H_2O = 2\,C_2H_4O_2 + O$$

und die Essigsäure wird dann durch die Einwirkung des Sauerstoffes in Äthan und Kohlensäure gespalten:

$$2\begin{matrix}CH_3\\ |\\ COOH\end{matrix} + O = C_2H_6 + 2\,CO_2$$

Zu welcher Erklärung immer man auch hinneigen möge, so müssten sich gleiche Volumina Äthan und Wasserstoff entwickeln, wenn die besagte Reaction die einzige wäre. Es fand sich aber stets weniger Äthan vor, was angesichts der Abwesenheit des Sauerstoffes in dem Gase nur so gedeutet werden kann, dass ein Theil der Essigsäure durch den nascierenden Sauerstoff vollkommen zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird. Das haben ja denn auch die früher erörterten Versuche von Jahn, die durch spätere Analysen von G. Moeller vollkommen bestätigt worden sind, erwiesen.

Propionsaures Natron liefert nach Jahn bei der Elektrolyse concentrierter Lösungen mit wenig dichten Strömen Wasserstoff, Äthylen und Kohlensäure. Das nach Analogie der Elektrolyse des Natriumacetates zu erwartende Butan entsteht nur in ganz untergeordneten Mengen und verschwindet bei der Elektrolyse verdünnterer Lösungen völlig.

Diese Beobachtung, sowie die von Bunge constatierte Thatsache, dass bei der Elektrolyse des Natriumformiates an der Anode kein Wasserstoff entsteht, scheint mir sehr zugunsten der Anschauung zu sprechen, dass die bei der Elektrolyse der kohlenstoffreicheren Säuren auftretenden Kohlenwasserstoffe nicht dem Zerfalle der primären Ionen, sondern einer Oxydation der zunächst zurückgebildeten Säure ihre Entstehung verdanken.

Habermann hat wasserfreie Lösungen von Kaliumacetat in Äthyl- und Methylalkohol elektrolysiert.

Er beobachtete im ersteren Falle eine Gasentwicklung an beiden Elektroden und die Abscheidung einer krystallinischen Substanz, die als äthylkohlensaures Kalium erkannt wurde. An der Kathode entweicht nur Wasserstoff, an der Anode Äthan, dem sich allmählich zunehmende Mengen von Kohlensäure beimengen. Die Zersetzungsproducte des Kaliumacetates sind also dieselben wie bei der Elektrolyse der wässrigen Lösungen; es kommt nur noch infolge der Einwirkung der Kohlensäure auf das an der Kathode entstehende Kaliumalkoholat das äthylkohlensaure Kalium hinzu.

In methylalkoholischer Lösung ist nach den Beobachtungen von Habermann die Zersetzung des Kaliumacetates noch energischer als in äthylalkoholischer. Die Zersetzungsproducte sind die nämlichen, nur scheidet sich an Stelle des äthylkohlensauren Kalium die entsprechende Methylverbindung ab.

Kolbe fand bei der Elektrolyse des Kaliumvalerates als Zersetzungsproducte Octan (Dibutyl), Kohlensäure, Butylen und Wasserstoff. Die Valeriansäure zerfällt also in derselben Weise wie die Essigsäure:

$$2\,\begin{matrix} C_4\,H_9 \\ | \\ COOH \end{matrix} + O = C_8\,H_{18} + 2\,CO_2 + H_2O$$

Die, wie V. Gordon gefunden hat, ausnahmslos auftretenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe verdanken einem secundären Processe nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_n H_{2n+1} \\ | \\ COOH \end{array} + O = CO_2 + H_2O + C_n H_{2n}$$

ihre Entstehung.

Reine Valeriansäure erleidet nach Lapschin und Tichanowitsch selbst bei Anwendung von 800 Bunsen'schen Elementen keine merkliche Zersetzung.

Von höher zusammengesetzten Säuren sind noch untersucht worden: die Önanthsäure, welche nach Brazier und Gossleth Dihexyl liefert, Bouis erhielt aus Pelargonsäure Dioctyl, Brazier und Gossleth aus der Capronsäure Diamyl, und Wurtz giebt an, dass aus den Kohlenwasserstoffen, die bei der Elektrolyse einer Mischung von valeriansaurem und önanthsaurem Kali entstehen, Butyl-Hexyl isoliert werden kann.

Kekulé machte darauf aufmerksam, dass eine zweibasische Säure doppelt soviel Kohlensäure entwickeln müsse als eine einbasische, dass daher die Elektrolyse einen Anhaltspunkt für die Bestimmung der Basicität einer Säure liefern könnte.

Oxalsaures Kalium liefert bei der Elektrolyse concentrierter Lösungen nur Wasserstoff und Kohlensäure, und zwar genau soviel von der letzteren, als bei vollständigem Verbrauch des disponiblen Sauerstoffes zur Verbrennung der Oxalsäure erwartet werden musste.

Elektrolysiert man Natriumsuccinat, so entstehen nach Kekulé und Bourgoin an der Kathode Ätznatron und Wasserstoff, an der Anode Kohlensäure und Äthylen. Kolbe hatte als Zersetzungsproduct der Bernsteinsäure Dimethyläther angegeben. Es lag hier, da Kolbe das Gas nur eudiometrisch untersucht hatte, eine leicht erklärliche Verwechslung vor, da Äthylen und Dimethyläther bei der Verpuffung mit Sauerstoff dieselbe Contraction und dieselbe Kohlensäuremenge liefern. Kekulé identificierte das Gas als Äthylen durch die Überführung in Bibromäthylen. Die Bernsteinsäure war also offenbar nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C_2 H_4 \\ | \\ COOH \end{array} + O = 2\,CO_2 + H_2O + C_2 H_4$$

zerfallen.

Fumarsaures Natrium sollte nach Analogie dieser Zersetzung an der Anode Acetylen und Kohlensäure liefern. Kekulé erhielt auch in der That anfänglich reines Acetylen, dem sich dann aber stetig zunehmende Mengen von Sauerstoff beimengten. Die Wasserstoffentwicklung an der Kathode verlangsamte allmählich, da der nascierende Wasserstoff das Natriumfumarat in Natriumsuccinat umwandelte:

$$C_4 H_2 Na_2 O_4 + H_2 = C_4 H_4 Na_2 O_4$$

Die mit der Fumarsäure isomere Maleinsäure lieferte gleichfalls Acetylen.

Alex. Crum Brown und J. Walker haben eine interessante Anwendung der Elektrolyse zur Synthese hochconstituierter zweibasischer Säuren gemacht.

Elektrolysiert man zwischen Platinelektroden mit möglichst dichten Strömen an der Anode das Äthylkaliumsalz der Malonsäure:

$$C_2 H_5 - COO - CH_2 - COOK$$

in concentrierter Lösung, so bilden sich reichliche Mengen des Äthylbernsteinsäureesters:

$$C_2 H_5 - COO - C_2 H_4 - COO - C_2 H_5$$

Das Estersalz der Bernsteinsäure gab bei gleicher Behandlung den Äthylester der Adipinsäure, das Estersalz der Glutarsäure den Ester der Korksäure, das Estersalz der Korksäure den Ester der Dodecandicarbonsäure, und das Estersalz der Sebacinsäure aus Ricinusöl konnte in den Ester der Hexadecandicarbonsäure verwandelt werden. Der Mechanismus dieser interessanten Synthesen ist vollkommen durchsichtig. Das Estersalz der Malonsäure z. B. zerfällt in:

$$K \text{ und } COO - CH_2 - COO - C_2 H_5$$

und das Anion condensiert sich ganz wie bei der Essigsäure unter Abspaltung von Kohlensäure zu:

$$C_2 H_5 - COO - C_2 H_4 - COO\ C_2 H_5$$

Es gelang ferner Brown und Walker, aus dem Äthylkaliumsalz der Methyl- beziehlich der Äthylmalonsäure die symmetrische Dimethyl- beziehlich Diäthylbernsteinsäure herzustellen, und zwar wurde jede dieser Säuren in zwei isomeren Modificationen erhalten, deren Eigenschaften mit den von früheren Beobachtern angegebenen übereinstimmten.

Es muss hervorgehoben werden, dass neben der Synthese der Ester gesättigter Säuren stets Oxydationsvorgänge eintreten, die zur Entstehung ungesättigter Säuren Anlass geben. So wurde aus der Dimethylmalonsäure Methylacrylsäure und aus der Diäthylmalonsäure Äthylcrotonsäure erhalten.

Die geschilderte synthetische Methode scheint in ihrer Anwendbarkeit auf die gesättigten Säuren beschränkt zu sein. Bei der Elektrolyse der Estersalze ungesättigter und aromatischer Säuren entstehen nur Oxydationsproducte. Ebenso liefert das Äthylkaliumsalz der Oxalsäure nur Kohlensäure und Äthylen, dasselbe wird also seiner überwiegenden Menge nach oxydiert.

Eine chemisch außerordentlich interessante Versuchsreihe über die Elektrolyse des Natriummäthylsalzes der Kamphersäure hat Walker durchgeführt. Dieselbe ließ die von Friedel angezweifelte zweibasische Natur dieser Säure vollkommen scharf erkennen. Die concentrierte Lösung des Natriummethylsalzes lieferte bei der Elektrolyse zwei Ester, die durch fractionierte Destillation von einander getrennt werden konnten. Der eine, bei 212—213° siedende, lieferte bei der Verseifung mit Alkali die bei 240—242° siedende Säure $C_9 H_{14} O_2$, welche als eine ungesättigte ein-

basische Säure erkannt wurde, und für welche Walker den Namen Campholytsäure vorschlägt. Die Säure nimmt Brom unter Bildung der Verbindung $C_9 H_{14} Br_2 O_2$ auf, die bei der Behandlung mit Alkalien unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlensäure das Bromid $C_8 H_{13} Br$ liefert. Der höher siedende Ester, der bei der Elektrolyse entstanden war, wurde als der neutrale Ester der zweibasischen Säure $C_{18} H_{30} O_4$ erkannt. Die freie Säure, für die Walker den Namen Camphothetsäure vorschlägt, ließ sich durch Verseifen des Esters mittelst Bromwasserstoff herstellen.

Die Kamphersäure verhält sich also bei der Elektrolyse vollkommen wie eine zweibasische Säure.

Über das Verhalten der substituierten Säuren bei der Elektrolyse liegen die folgenden Beobachtungen vor:

Kekulé elektrolysierte Monobrommaleinsäure und erhielt an der Anode reines Kohlenoxyd. Er erklärt die Entstehung dieses Gases dadurch, dass er nach Analogie der Elektrolyse der Maleinsäure annimmt, es entstünde zunächst Monobromacetylen, das sich dann nach der Gleichung:

$$C_2 H Br + CO_2 = H Br + 2 CO$$

mit der gleichzeitig entstehenden Kohlensäure umsetzt.

Kolbe fand, dass Monochloressigsäure durch den an der Kathode auftretenden Wasserstoff in Essigsäure zurückverwandelt wird. Bei der Elektrolyse des trichlormethylschwefelsauren Kalium entweicht nach den Angaben desselben Forschers zunächst kein Wasserstoff an der Kathode, sondern es bildet sich Salz- und Schwefelsäure. In dem Maße als die Mengen dieser Säuren wachsen, entweicht an der Kathode Wasserstoff und es setzen sich an der Anode Octaeder von Kaliumperchlorat ab.

Die Milchsäure zerfällt nach Kolbe in Kohlensäure und Aldehyd, offenbar nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_2 H_4 (OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + O = CO_2 + H_2O + C_2 H_4 O$$

Bourgoin fand bei der Elektrolyse der Oxymaleinsäure, dass sich an der Anode kein Wasserstoff abschied: die Oxymaleinsäure verwandelte sich in Äpfelsäure.

Nach Habermann kann man diese Reduction vollkommen hintanhalten, wenn man als Kathode Quecksilber benützt, über welches man Quecksilberoxyd schichtet.

Die Äpfelsäure liefert nach Bourgoin Kohlensäure und Aldehyd neben geringen Mengen von Sauerstoff, Kohlenoxyd und Essigsäure. Man kann also die Zersetzung dieser Säure im wesentlichen durch die Gleichung:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C_2\,H_3\,(OH) + O = 2\,CO_2 + H_2O + C_2\,H_4O \\ | \\ COOH \end{array}$$

versinnbildlichen.

Bei der Weinsäure sind die wesentlichen Zersetzungsproducte nach Bourgoin Kohlensäure und Essigsäure neben geringen Mengen von Kohlenoxyd, Sauerstoff und Äthan. Die Weinsäure zersetzt sich also unter der Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffes nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C_2\,H_2\,(OH)_2 + O = 2\,CO_2 + H_2O + C_2\,H_4\,O_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Das Auftreten geringer Mengen von Äthan ist nach den oben gemachten Angaben über die Elektrolyse der Essigsäure unmittelbar verständlich. An der Anode schied sich Weinstein ab, eine nicht unwesentliche Instanz zugunsten der Anschauung, dass die oben erwähnten Verbindungen secundäre Zersetzungsproducte sind, entstanden durch die Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffes auf die ursprünglich an der Anode zurückgebildete Weinsäure.

Äthylschwefelsäure und Äthylphosphorsäure liefern an der Anode neben Kohlensäure und Aldehyd Schwefelsäure beziehlich Phosphorsäure.

Die Salze der organischen Basen sind zu wiederholtenmalen elektrolysiert worden, ohne dass dabei besonders belangreiche Resultate zutage gekommen wären. Die besagten Salze zersetzen sich nach den Beobachtungen von Hittorf und Bourgoin in derselben Weise wie die Ammoniumsalze. Hittorf erhielt bei der Elektrolyse von salzsaurem Morphin, beziehungsweise Strychnin als einziges Anion Chlor, während sich an der Kathode Wasserstoff und das Alkaloid abschieden. Dasselbe fand Bourgoin bei der Elektrolyse der Sulfate von Atropin, Brucin, Strychnin, Codein und Chinin. Es liegt auf der Hand, dass das Anion durch die Einwirkung auf die Alkaloidlösung verschiedenartige secundäre Reactionen herbeiführen kann. Bourgoin beobachtete bei seinen Versuchen die Färbungen, welche man durch Salpetersäure in den Alkaloidlösungen hervorrufen kann. Ferner bestand das an der Anode entweichende Gas in den seltensten Fällen aus reinem Sauerstoff, sondern dasselbe enthielt in der Regel Kohlenoxyd und Kohlensäure, was auf eine Oxydation des Salzes durch den elektrolytischen Sauerstoff hinweist. Es ließen sich denn auch einige der Oxydationsproducte in den betreffenden Anodenflüssigkeiten nachweisen.

Elektrolyse durch Wechselströme. Bei sehr schnellem Wechsel der Stromrichtung tritt keine Zersetzung des Elektrolyten ein. Was den Einfluss der Stromdichte anbelangt, so fanden Chappuis und

Manoeuvrier, dass Wechselströme von 2·5 Amp., die in einer Lösung von Kupfersulfat keinerlei Zersetzung einleiteten, in angesäuertem Wasser eine reichliche Knallgasentwicklung hervorriefen. Bei kleineren Elektroden, also größerer Stromdichte, trat auch eine Zersetzung des Kupfersulfates ein. Es giebt also einen Grenzwert der Stromdichte, bei welchem die Zersetzung und die Zurückbildung der Verbindung gleich schnell erfolgt; bei größerer Stromdichte wird die Zurückbildung verlangsamt und die Zersetzung tritt in Erscheinung. Diese Verhältnisse werden sehr gut durch den folgenden Versuch der genannten französischen Experimentatoren illustriert. Eine Dynamomaschine mit 133 Wechseln, die 2000 Touren machte, wurde mit einer verdünnte Schwefelsäure enthaltenden und so regulierten Zersetzungszelle verbunden, dass kein Knallgas auftrat. Verlangsamte man die Maschine, so dass sie nur 1500 Touren machte, so zeigte sich alsbald Knallgas. Das Voltameter wurde nun so reguliert, dass bei 2000 Touren Knallgas auftrat, dasselbe blieb aus, als man die Umlaufsgeschwindigkeit auf 2600 Touren erhöhte.

Schaltet man in einen Strom von wechselndsr Richtung die Lösung einer organischen Substanz ein, so erleidet dieselbe abwechselnde Reductionen und Oxydationen, die unter Umständen interessante Synthesen veranlassen können.

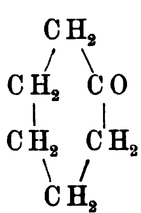
Derartige Versuche sind besonders von Drechsel in großer Ausdehnung durchgeführt worden. Bei der Einwirkung von Wechselströmen auf Ammoniumcarbamat zwischen Platinelektroden ließ sich eine hinreichende Menge von Harnstoff isolieren, um denselben seinen sämmtlichen Eigenschaften nach zu identificieren. Drechsel machte bei diesen Versuchen die weitere Beobachtung, dass die Platinelektroden stark angegriffen werden. Gerdes fand, dass sich bei kalt gehaltener Zersetzungszelle die in Wasser unlösliche, in Alkali lösliche Verbindung $Pt\,(NH_3)_6\,(CO_3)_2$ abscheidet. Beim Mischen der alkalischen Lösung mit Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure scheiden sich die Verbindungen:

$$Pt\,(NH_3)_6\,Cl_4, \quad Pt\,(NH_3)_6\,(NO_3)_4; \quad Pt\,(NH_3)_6\,(SO_4)_2$$

ab. Die aus dem Chlorid dargestellte Basis ist ein weißes, unlösliches Pulver. Die Basis verdrängt Ammoniak aus seinen Salzen.

Bei der Elektrolyse der gewöhnlichen Capronsäure mittelst Wechselströmen fand Drechsel neben bedeutenden Mengen regenerierter Capronsäure Oxycapronsäure, sowie kohlenstoffärmere Fettsäuren, wie Valeriansäure und Buttersäure, aber auch zweibasische Säuren, wie Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure.

Behandelt man Phenol auf dieselbe Weise, so entstehen Brenzkatechin und Hydrochinon, dagegen kein Resorcin. Ferner lässt sich das Hydrophenoketon:



nachweisen, dessen Phenylhydrazinverbindung isoliert und gereinigt wurde. Dieses Keton ist offenbar die Substanz, aus der die bei der Elektrolyse des Phenoles mit Wechselströmen ausnahmslos beobachtete Capronsäure entsteht; dieselbe bildet sich durch Anlagerung von Wasserstoff und Sauerstoff:

```
      CH2                                   CH2
     /   \                                 /   \
  CH2     CO                            CH2     COOH
   |       |                             |
  CH2     CH2   + O + H2 =              CH2     CH3
     \   /                                 \   /
      CH2                                   CH2
```

Ist der Ring an dieser Stelle einmal gesprengt, so wird das Phenol langsam zu Kohlensäure und Wasser abgebaut.

Das Studium dieser Vorgänge bietet ein um so größeres Interesse, als dieselben vielfache Analogien mit den chemischen Umsetzungen im Thierkörper aufweisen, die ja auch schließlich auf abwechselnde Oxydations- und Reductionsprocesse hinauslaufen. Die physiologischen Chemiker vermutheten schon lange, dass der Harnstoff im Thierkörper durch Abspaltung von Wasser aus dem Ammoniumcarbamat entsteht, eine Vermuthung, die durch Drechsels Versuche eine wichtige experimentelle Stütze erhielt. Phenol liefert im Kreislaufe sowohl Brenzkatechin als Hydrochinon, aber niemals Resorcin, ganz wie bei der Elektrolyse durch Wechselströme.

Autorenregister.

Sachregister.

K. u. k. Hofbuchdruckerei Jos. Feichtingers Erben, Linz. 93.6003